



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AILTON SOARES DA SILVA

**AVALIAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAPARATUBA/SE**

***EVALUATION AND TRACE METALS DISTRIBUTION IN SURFACE
SEDIMENT OF JAPARATUBA RIVER BASIN /SE***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AILTON SOARES DA SILVA

**AVALIAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAPARATUBA/SE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química, da
Universidade Federal de Sergipe, para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Elisangela de Andrade Passos

**EVALUATION AND TRACE METALS DISTRIBUTION IN SURFACE
SEDIMENT OF JAPARATUBA RIVER BASIN /SE**

Dissertation presented to the Graduate
Program in Chemistry of the Federal University
of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586a Silva, Ailton Soares da
Avaliação e distribuição de metais traço em sedimentos superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba/SE/ Ailton Soares da Silva ; orientadora Elisangela de Andrade Passos - São Cristóvão, 2019.
97 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Bacias hidrográficas. 3. Metais. 4. Metais pesados. I. Passos, Elisangela de Andrade orient. II. Título.

CDU 54



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Ailton Soares da Silva apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 25/07/2019.

Elisangela de Andrade Passos

Prof.ª Dr.ª Elisangela de Andrade Passos
Departamento de Química - UFS

Marcelo da Rosa Alexandre

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
Departamento de Química - UFS

Carlos Alexandre Borges Garcia

Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia
Departamento de Química - UFS

RESUMO

A Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba (BHRJ) é um importante recurso hídrico do estado de Sergipe com uma área geográfica de 1.700 Km², equivalente a 7,5% do território estadual, e abrangendo cerca de 120 mil habitantes. Este estudo objetivou determinar e avaliar a distribuição dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Mn em vinte amostras de sedimentos superficiais coletados ao longo da bacia. O método de extração mostrou-se eficiente com concordância para os teores totais, variando entre 80% (Cu) a 107% (Ni) para o material de referência (MR) de Lago (LKSD-1 CCNRP/Canada), e entre 83 (Cu) e 118% (Pb) para o MRC Marinho (NCS DC 75304(T) /CNACIS/China). Nos teores parciais do MR, variou de 93% (Cu) e 107% (Pb). As concentrações totais e parciais dos metais apresentaram uma grande faixa de variação nos valores obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). As correlações significativas entre o ferro e os demais metais indicaram que esse elemento é o principal carreador inorgânico no controle da distribuição dos metais nos sedimentos da área de estudo. Os teores totais dos metais foram normalizados a partir do ferro. De acordo com a normalização geoquímica, fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo), os teores dos metais analisados podem ser considerados de origem natural, exceto no ponto P₁₈. Esse mostrou-se enriquecido por Cu (FE= 1,91) e Zn (FE= 1,77). As linhas de regressão obtidas podem ser usadas para definir a base geoquímica regional. A aplicação da PCA e HCA sugeriu característica geoquímica similar entre os pontos: P₁, P₄, P₇ - P₉, P₁₁, P₁₄ - P₂₀ (Grupo I), e para os pontos: (P₂, P₃, P₅, P₆, P₁₀, P₁₂, e P₁₃ (Grupo II). Os teores parciais de Cr, Cu, Pb e Zn, foram inferiores ao TEL/PEL e TEC/PEC em todos os pontos de amostragem. Já o Ni apresentou teores maiores ao TEL nos pontos P₅, P₆, P₁₅ e no P₁₈ superior a TEL e ao TEC. Para avaliar o potencial impacto de contaminação foram calculados os quocientes de qualidade para PEL (Q_{PEL-VGQS}) e PEC (Q_{PEL-VGQS}) que mostraram que a região estudada está moderadamente impactada.

Palavras-chave: Bacia hidrográfica. Metais traço. Normalização. Sedimentos. Toxicidade.

Abstract

The Japaratuba River Basin (BHRJ) is an important water resource in the state of Sergipe with a geographical area of 1,700 km², equivalent to 7.5% of the state territory, and covering about 120,000 inhabitants. This study aimed to determine and evaluate the distribution of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe and Mn metals in twenty surface sediment samples collected along the basin. The extraction method was efficient with agreement for total contents, ranging from 80% (Cu) to 107% (Ni) for Lago reference material (MR) (LKSD-1 CCNRP / Canada), and between 83%. (Cu) and 118% (Pb) for Marine MRC (NCS DC 75304 (T) / CNACIS / China). In the partial contents of MR, it varied from 93% (Cu) and 107% (Pb). The total and partial concentrations of the metals presented a wide range of variation in the values obtained by the flame atomic absorption spectrometry (FAAS) technique. Significant correlations between iron and other metals indicated that this element is the main inorganic carrier in controlling the distribution of metals in the sediments of the study area. Total metal contents were normalized from iron. According to geochemical normalization, enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (I_{geo}), the levels of the metals analyzed can be considered as natural in origin except at point P18. This was enriched by Cu (EF = 1.91) and Zn (EF = 1.77). The obtained regression lines can be used to define the regional geochemical basis. The application of PCA and HCA suggested similar geochemical characteristics between the points: P₁, P₄, P₇ - P₉, P₁₁, P₁₄ - P₂₀ (Group I), and for the points: (P₂, P₃, P₅, P₆, P₁₀, P₁₂, and P₁₃ (Group II) The partial contents of Cr, Cu, Pb and Zn were lower than TEL / PEL and TEC / PEC in all sampling points, while Ni presented higher levels of TEL at points P₅, P₆, P₁₅ and P₁₈ higher than TEL and TEC In order to assess the potential impact of contamination, we calculated the quality quotients for PEL (Q_{PEL-VGQS}) and PEC (Q_{PEL-VGQS}), which showed that the studied region is moderately impacted.

Keywords: *Hydrographic basin. Metals Trace. Normalization. Sediments. Toxicity.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Importância do ambiente aquático.....	1
1.2	Metais nos sedimentos.....	3
1.3	Normalização	6
1.4	Análise quimiométrica.....	11
1.5	Avaliação dos sedimentos.....	12
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Geral.....	17
2.2	Específicos.....	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	Caracterização da área de estudo.....	18
3.2	Amostragem e preparo das amostras	20
3.3	Equipamentos utilizados na extração e determinação dos metais na amostra de sedimentos.....	22
3.4	Reagentes e soluções	23
3.5	Limpeza de vidraria.....	23
3.6	Controle de qualidade	23
3.7	Condições de instrumentação analítica.....	25
3.8	Procedimentos de extração e determinação dos teores totais dos metais	25
3.9	Procedimentos de extração e determinação do teor parcial dos metais.....	26
3.10	Determinação de carbono orgânico.....	27
3.11	Análise estatística dos dados.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	Controle de qualidade das análises.....	28
4.2	Distribuição dos teores totais dos metais e do carbono orgânico....	32

4.2.1 Comparação do presente trabalho com estudos anteriores realizados no rio Japaratuba no ambiente.....	35
4.3 Análise da correlação.....	38
4.3.1 Normalização Geoquímica.....	39
4.3.2 Fator de enriquecimento.....	44
4.3.3 Índice de geoacumulação.....	45
4.3.4 Análise quimiométrica.....	46
4.5 Distribuição da concentração parcial dos metais traço e avaliação da possibilidade de toxicidade dos sedimentos.....	50
4.5.1 Biodisponibilidade dos metais traço na bacia do rio Japaratuba....	55
4.5.2 Valores guia da qualidade de sedimentos.....	57
4.5.3 Análise do potencial de impacto de contaminação dos Sedimentos.....	59
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
6 REFERÊNCIAS.....	68
7 APÊNDICES A.....	80
7 APÊNDICES B.....	81
7 APÊNDICES C	82

A minha esposa Valquíria, nossos queridos filhos Samuel, Isaac e Moisés, minha mãe Ilda Soares e ao meu pai Luiz Pereira (*in memoriam*).

Dedico

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.
Madre Teresa de Calcutá.

Quando não conseguia mais lutar, Deus combateu e venceu por min.

“Tudo posso naquele que me fortalece”. (Fl 4, 13)

AGRADECIMENTOS

A produção e a execução de um projeto de pesquisa, assim como de uma dissertação, embora sejam atividades individuais, exigem a colaboração de outras pessoas considerados indispensáveis à realização. Nessa perspectiva, faço agradecimentos as pessoas que considero relevantes na trajetória deste estudo.

Primeiramente, agradeço a Deus, supremo criador das nossas vidas, razão maior de nossa inteligência, por me dar força e sabedoria para enfrentar os desafios da vida e possibilitar a realização deste estudo junto ao PPGQ/UFS.

À minha esposa Valquíria, pelo compromisso e parceria; aos nossos filhos Samuel, Isaac e Moisés, fruto do nosso amor. À toda minha família, em especial meus pais; Ilda e Luiz Pereira (in memoriam). E também a Ivone, Sátiro, Everaldo Lemos, Zé Liberato e família, Anderson, Antônio Rodrigues, Gabriel, Helder e Val.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Elisângela Passos, por quem tenho um profundo respeito; sou grato por todo conhecimento compartilhado, pela confiança, críticas e sugestões; só assim, tornou-se possível a conclusão desta pesquisa.

Aos colegas do LQA: Silvanio, Dayara, Samir, Umberto, Kelly, Felipe, Erivaldo e Jefferson, pelo conhecimento partilhado; a Daiane e Grazy pelo auxílio nas análises; Rosa Cecília, Isaias e Bruna pelo apoio na pesquisa de campo.

Ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe - ITPS pela realização das análises. Bem como, ao Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, em especial às Dras. Daniela, Janaína e Isis, pelos conhecimentos mediados e o grandioso apoio.

Ao Departamento de Química, ao Programa de Pós-graduação em Química-UFS, principalmente aos professores do PPGQ. De maneira especialmente ao Dr. Marcelo da R. Alexandre, Sandro Navickiene e ao Dr. Carlos A. Borges Garcia, que compuseram a banca examinadora da defesa de Dissertação.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que não foram citados, mas que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Categorias de contaminação baseada no fator de enriquecimento.....	9
Tabela 2	Características do índice de geoacumulação de metais	10
Tabela 3	Valores guia de qualidade de sedimentos utilizados como referência na avaliação da qualidade dos sedimentos; valores em $\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco.....	13
Tabela 4	Análise do potencial impacto de contaminação de sedimentos - $Q_{\text{PEL-VGQS}}$ e $Q_{\text{PEC-VGQS}}$	14
Tabela 5	Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta de sedimentos na bacia hidrográfica do rio Japaratuba.....	21
Tabela 6	Equipamentos usados na extração e determinação de metais no sedimento da BHRJ.....	22
Tabela 7	Parâmetros de mérito na determinação total dos metais Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe e Al em sedimentos da bacia do rio Japaratuba por FAAS.....	28
Tabela 8	Parâmetros de mérito na determinação parcial dos metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em sedimento da bacia do rio Japaratuba por FAAS.....	29
Tabela 9	Resultado da análise de MR de sedimento de lago (LKSD 1/CCNRP/Canadá) e MRC de sedimento marinho (NCS DC 75304/China) (média \pm desvio padrão, $n=3$), concordância ($\%C_{\text{MR}}$) e desvio padrão relativo (RSD) para a determinação dos teores totais dos metais.....	30
Tabela 10	Resultado da análise do MR de sedimento de lago (LKSD 1/CCNRP/Canadá) (Média \pm desvio padrão, $n=3$), concordância ($\%C_{\text{MR}}$) e desvio padrão relativo (RSD) para a determinação dos teores parciais dos metais.....	31
Tabela 11	Médias dos teores totais dos metais e C.O nos sedimentos da bacia do rio Japaratuba (média \pm desvio padrão, $n=3$).....	33
Tabela 12	Matriz de correlação de <i>Sperman</i> entre as concentrações dos metais e C.O nos sedimentos da BHRJ (nível de confiança a 95%, $n=20$ e $p<0,05$).....	38
Tabela 13	Coeficiente de determinação (r^2) e o nível de significância (p) das regressões lineares das concentrações dos metais Al e Fe nos sedimentos superficiais da bacia do rio Japaratuba ($n=20$).....	40

Tabela 14	Pesos das variáveis extraídas das componentes principais.....	47
Tabela 15	Médias das concentrações parciais dos metais nos sedimentos superficiais coletados na BHRJ (média± desvio padrão, n=3) e os VGQS	51
Tabela 16	Comparação entre o presente estudo e trabalhos da literatura com os valores mínimos (Mín) e máximos (Máx) dos teores parciais expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$	54
Tabela 17	Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{\text{PEL-VGQS}}$ para metais traço: Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ.....	61
Tabela 18	Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{\text{PEC-VGQS}}$ para metais traço: Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação gráfica da área de uma bacia hidrográfica.....	2
Figura 2	Representação das formações dos sedimentos.....	4
Figura 3	Representação da curva de regressão na normalização geoquímica	8
Figura 4	Localização da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.....	18
Figura 5	Localização dos pontos de amostragem na BHRJ.....	20
Figura 6	Representação do processo de extração total e determinação das amostras de sedimentos da BHRJ.....	26
Figura 7	Representação do processo de extração parcial e determinação das amostras de sedimentos da BHRJ.....	27
Figura 8	Comparativos entre pesquisas realizadas na área de estudo e o presente trabalho.....	36
Figura 9	Análise de regressão linear entre os teores dos metais: (a) Cr:Fe (b) Cu:Fe (c) Ni:Fe nos sedimentos coletados na BHRJ.....	42
Figura 10	Análise de regressão linear entre os teores dos metais: (d) Pb: Fe (e) Zn: Fe (f) Mn: Fe nos sedimentos coletados na BHRJ	43
Figura 11	Escores das duas primeiras componentes para o teor total dos metais nos sedimentos superficiais da BHRJ.....	48
Figura 12	Dendograma da análise de agrupamento hierárquico para os grupos formados pela dissimilaridade entre os teores dos metais normalizados dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.....	49
Figura 13	Percentagem de biodisponibilidade dos metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos sedimentos superficiais coletados na BHRJ.....	56
Figura 14	Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{PEL-VGQS}$ para metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ.....	62
Figura 15	Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{PEC-VGQS}$ para metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BHRJ - Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba
- FE - Fator de Enriquecimento
- I_{geo} - Índice de Geoacumulação
- C_n - Concentração do Metal
- C_{Bn} - Valor do *Background*
- PCA - Análise de Componentes Principais
- HCA - Análise de Agrupamento Hierárquico
- VGQS - Valores Guia de Qualidade dos Sedimentos
- TEL - Nível Limiar de Efeito
(do inglês *Threshold Effect Level*)
- PEL - Nível de Provável Efeito
(do inglês *Probable Effect Level*)
- TEC - Concentração de Efeito Limiar
(do inglês *Threshold Effect Concentration*)
- PEC - Concentração de Efeito Provável
(do inglês *Probable Effect Concentration*)
- Q_{i-PEL} - Quocientes de Contaminação – PEL
- Q_{i-PEC} - Quocientes de Contaminação – PEC
- S - Longitude
- O - Latitude
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- GPS - Sistema de Posicionamento Global
- LQA - Laboratório de Química analítica Ambiental
- US-EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
(do inglês *United States Environmental Protection Agency*)
- CLQM-II - Centro de Laboratório de Química Multiusuários
- ITPS - Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe
- MRC - Material de Referência Certificado de Sedimento Marinho
- MR - Material de Referência de Sedimento de Lago
- ANVISA - Conforme Agência Nacional de Vigilância Sanitária

- LD - Limite de Detecção
- LQ - Limite de Quantificação
- σ - Inclinação da Curva de Calibração
- s - Corresponde ao Desvio Padrão (em absorbância)
- IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
(do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- %RSD - Percentagem do Desvio Padrão Relativo
- VE - Valor Encontrado
- VR - Valor de Referência
- %CRM - Porcentagem de Concordância com o Material de Referência
- FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
(do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- PTFE - Politetrafluoretileno
- ANOVA - Análise de Variância
- p - Nível de Significância
- r - Coeficientes de Correlação
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- C.O - Carbono Orgânico
- r^2 - Coeficiente de Determinação
- Mín - Valor Mínimo
- Máx - Valor Máximo
- C_p - Concentração Parcial
- C_t - Teor Total
- $Q_{PEL-VGQS}$ - Quociente de Guia de Qualidades – PEL
- $Q_{PEC-VGQS}$ - Quociente de Guia de Qualidades – PEC

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância do ambiente aquático

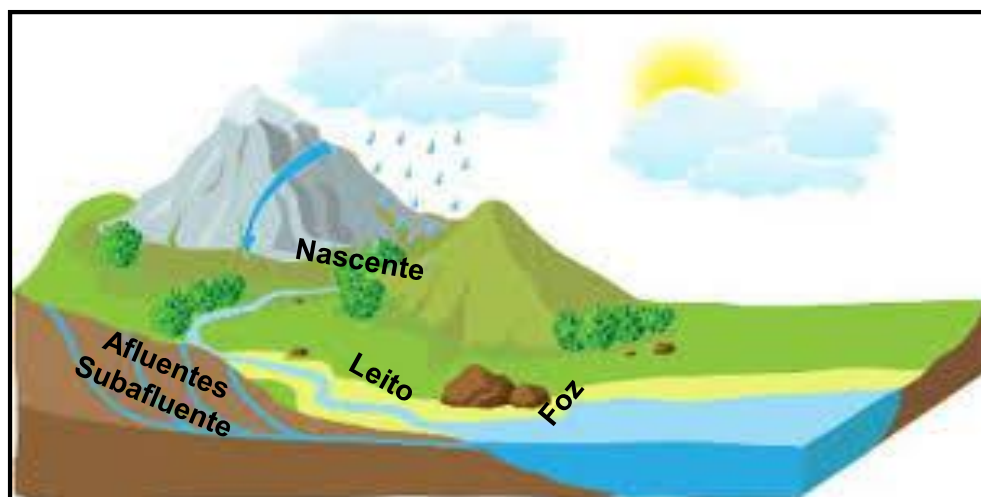
Os corpos hídricos são considerados importantes recursos naturais, porque asseguram a existência dos seres vivos no planeta, pois são fundamentais para diversos fins, tais como: atividades domésticas, produções agrícolas e industriais, geração de energia, prática das atividades de pescas e navegação, e também como meio de equilíbrio entre a fauna e a flora [1-3].

Mediante o exposto, percebe-se quanto o ambiente aquático é indispensável para os seres vivos. Sendo assim, a sociedade é motivada a tomadas de decisões relevantes, no tocante a elaboração de políticas públicas, no planejamento ambiental e no gerenciamento dos corpos hídricos para garantir um uso sustentável deste recurso [2-4].

Com isso, para a população ribeirinha devem promover ações voltadas para o ambiente aquático, como estratégias de sustentabilidade que se integram nos aspectos ambientais, econômicos e sociais [2, 3]. Vale ressaltar que a sociedade, nas últimas décadas, vem realizando debates sobre a preservação e manutenção dos sistemas aquáticos. Esses versam uma abordagem quanto à conservação dos rios, lagos, barragens, afluentes e bacias hidrográficas, devido a sua importância para o crescimento socioeconômico do Brasil. Principalmente, por exercer a função de suprir as necessidades básicas dos seres humanos [4-6].

Nesse contexto, as bacias hidrográficas se configuram como um conjunto de área de drenagem por meio de um leito, com a presença de nascentes, afluentes e subafluentes, conforme representado na Figura 1. Assim, um sistema físico que apresenta característica topográfica, geológica, de solo, de vegetação e de água recebe e conduz todo o volume sólido e líquido; os quais escoam pelo exutório, com limites interno e externo em todos os processos, provocando interferência no fluxo de matéria e energia em rios e canais fluviais [6, 7].

Figura 1 - Representação gráfica da área de uma bacia hidrográfica



Fonte: Adaptada, Pena *et al.*, 2018 [8]

A bacia hidrográfica pode ser definida como “a área que drena as águas de chuvas por ravinas, canais e tributários, para um curso principal, com vazão efluente convergindo para uma única saída e desaguando diretamente no mar ou em grande lago” [8, 9].

Uma rede hidrográfica pode então ser um local onde acontecem várias interações ambientais fundamentais, tais como: a movimentação de constituintes naturais, por meio de fatores intrínsecos à bacia a erosão, o fluxo de água, e a decomposição de matéria orgânica e o contato entre a água e as atividades desenvolvidas pelo homem [4, 9].

Os aspectos do sistema de drenagem no corpo hídrico são importantes por apresentarem informações relevantes sobre parâmetros geológicos, químicos, vegetais e antrópicos. É válido ressaltar a importância dos planejamentos ambientais e fornecimentos de subsídios para manutenção e conservação das bacias hidrográficas [7, 10].

O território brasileiro apresenta uma extensa rede hidrográfica, a qual enfrenta vários problemas como: assoreamento dos corpos hídricos, alteração da paisagem ciliar, degradação das áreas protegidas, contaminação do solo, efluentes não tratados, materiais particulados e outros [3, 4].

Essas contaminações, quando liberadas nos corpos hídricos, são transportadas em forma de partículas e, quando não conseguem manter sua

velocidade, armazenam-se no ambiente aquático em forma de sedimentos, cobrindo o fundo dos rios, lagos, barragens, reservatórios, estuários e oceano [4, 6]. Nesse contexto, a realização de estudos sobre as bacias hidrográficas tem como finalidade contribuir para a manutenção e gerenciamento de recursos hídricos, podendo favorecer na resolução de questões, como: a variação climática regional, a qualidade dos sistemas aquáticos, a poluição do solo, a concentração de materiais particulados, sedimentos e outras questões pertinentes [5,10].

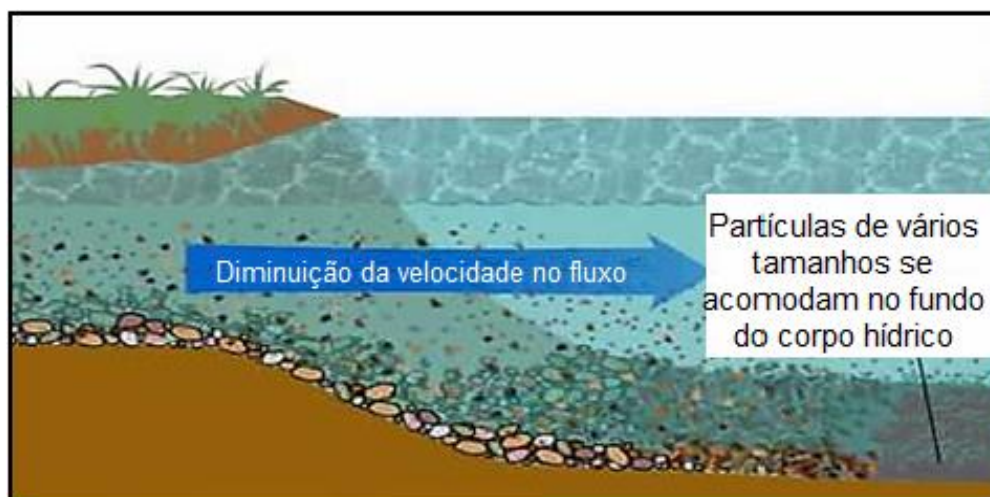
A importância na avaliação do nível de enriquecimento dos sedimentos não consiste apenas na capacidade que esses substratos apresentam em reter os contaminantes, mas também por serem reconhecidos como possíveis fontes de contaminação. Dessa forma, no decorrer do tempo pode haver a liberação de espécies químicas, que afetará a qualidade do corpo aquático, levando à bioacumulação e a transferência na cadeia trófica [4, 8].

1.2 Metais nos sedimentos

Os sedimentos são materiais não consolidados, constituídos por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, transportados por água, distribuídos no sistema de drenagem. Também, são orientados a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo, erosão, bactérias, detritos orgânicos e inorgânicos [4, 11, 12].

Esses compostos quando liberados na coluna d'água tendem a reduzir sua velocidade no fluxo hidrodinâmico, causando uma acomodação desses constituintes no fundo do corpo hídrico formando os sedimentos. Eles atuam como uma ferramenta identificadora das fontes poluidoras do ambiente, já que apresentam alta capacidade de retenção das partículas, conforme representado na Figura 2 [9 - 13].

Figura 2 – Representação das formações dos sedimentos



Fonte: Correia *et al.*, 2019 [14].

Sabe-se também que os sedimentos contribuem para a turbidez dos corpos hídricos, além de apresentar alta capacidade de reter espécies químicas, tais como: inseticidas, herbicidas, compostos inorgânicos, e os elementos metálicos [4,15,16]. Aproximadamente 1% desses constituintes, que atingem os corpos hídricos, é dissolvido na água. Consequentemente, cerca de 99% ficam estocados durante o processo de sedimentação, tornando essa matriz uma importante fonte de informações. [17-20].

Diante desse cenário, os sedimentos realizam um papel importante nos ecossistemas aquáticos, visto que são fontes de alimentação para os animais aquáticos: peixes, moluscos, crustáceos entre outros seres [21, 22].

Estudos revelam que os teores dos metais em sedimentos são importantes para indicar a capacidade de mobilidade, biodisponibilidade e as toxicidades dos elementos, os quais influenciam os organismos presentes na coluna d'água. Vale destacar, que os elementos químicos oriundos de ações naturais estão estritamente associados aos silicatos e apresentam baixo grau de mobilidade. Já aqueles metais provenientes de atividades antropogênicas apresentam maior mobilidade e estão ligados a outra fase do sedimento, como: carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos. Esses metais são mais disponíveis para a coluna d'água, podendo causar danos à cadeia trófica [23-26].

Sendo assim, os elementos traço podem causar vários tipos de problemas à saúde, já que sua ação no ambiente afeta, principalmente os recursos hídricos, podendo se transformar em uma ameaça ecológica aos humanos e animais [25, 27].

É sabido que, o teor total de um elemento no sedimento não é completamente disponível para a biota, somente uma fração desse metal será ingerida e acumulada nos organismos. Enquanto a digestão parcial é amplamente utilizada para avaliar a biodisponibilidade de metais no sedimento. Dessa forma, o impacto de contaminação em sedimentos deve ser avaliado não só pela concentração total dos elementos, mas também pela sua disponibilidade no meio ambiente [17, 22, 25,].

Os metais, quando são liberados na coluna d'água, ficam ligados aos sedimentos por meio da matéria orgânica, aos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos e aos silicatos [26]. Portanto a avaliação da toxicidade e a mobilidade desses elementos em sedimentos dependem não só do seu teor total, mas também, da sua forma química distribuída nas frações finais dos sedimentos [17].

No entanto, há diversos trabalhos na literatura que versam sobre a importância de se estudar as substâncias químicas no ambiente aquático, das quais destacam os elementos traço distribuídos na coluna d'água. Nesse contexto, o trabalho realizado no rio das Pérolas, em Cantão, China, indicou que essa área vem recebendo ação antropogênica, das atividades industriais e do amplo crescimento urbano, contribuindo com a liberação de: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb e Zn no ambiente aquático [28]. Segundo Ramachandra *et al.*, 2018, os resultados obtidos em sua pesquisa, indicaram que os elementos: Cr, Cu, Zn Pb, Ni e Cd estão interferindo no corpo hídrico, devido a toxicidade dos metais nos sedimentos [29]. Outra pesquisa semelhante foi realizada no rio Angerman, em Norlândia, Suécia, sobre altos teores dos metais em sedimentos de: Cd, Cr, Hg e Pb. Os autores atribuíram esse fato ao despejo de efluentes, das fábricas de papéis [30].

No Brasil, em um trabalho realizado no rio Madeira na Amazônia sobre a distribuição dos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos, os autores atribuíram a poluição por esses metais, a uma interferência de dejetos industrial e a expansão da zona urbana nesta região [31]. Em outro estudo realizado no Ribeirão

Piancó- GO foram quantificados os teores de: Cu, Cr, Ni, Zn e Co em sedimentos. Os autores apontaram como possível fonte dos elementos: Cu, Ni, Zn, Co, os efluentes urbanos, industrial e ao uso de agrotóxicos [32].

No caso da região sergipana, investigações realizadas em quatro rios, do subafluente do rio Poxim/SE, foram avaliados os metais Cr, Cu, Pb Ni e Zn. Os resultados revelaram valores enriquecidos, os quais foram associados ao lançamento de efluentes domésticos, industriais e atividades agrícolas [33]. Ainda em Sergipe, outro estudo analisou a biodisponibilidade de metais traço Co, Cu, Cr, Pb e Ni em sedimentos superficiais da bacia do rio Sergipe. A análise mostrou que esse ambiente de modo geral estava moderadamente impactado [34].

Mediante o exposto, percebe-se a importância de estudar os ambientes aquáticos, principalmente os sedimentos, pois retêm diversos compostos nos corpos hídricos. Vale destacar a necessidade da utilização de parâmetros e métodos de avaliação dos constituintes químicos presentes nos sedimentos, sendo que uma destas ferramentas são as técnicas de normalizações.

1.3 Normalização

O procedimento de normalização é utilizado para identificar os teores dos metais nas amostras e também suas origens, sejam de fontes naturais e/ou antropogênicas. Os métodos utilizados na avaliação dos teores irregulares dos metais são: a normalização granulométrica e a geoquímica [36 - 37].

O teor natural dos metais em sedimentos é determinado não somente pelo tamanho dos grãos, mas principalmente pela composição dos minerais contidos nas amostras. Como os elementos traço tendem a ser adsorvidos na superfície das partículas, suas concentrações aumentam com o decréscimo do tamanho do grão do sedimento [40, 90]. Para isso, utiliza-se o processo de normalização granulométrica, que consiste em relacionar as concentrações dos metais com as distintas frações granulométricas das amostras [63, 66].

Sabe-se que, a área superficial da fração fina nos sedimentos possui um nível elevado dos teores de metais, fato que possibilita fazer uma avaliação do enriquecimento das amostras [4,17]. Porém, esse procedimento pode: i) causar

contaminação da amostra durante a utilização; ii) dificultar a desagregação da amostra ao secá-la em ambiente comum antes do peneiramento úmido; iii) obscurecer a variabilidade da composição mineralógica, especialmente quando se normaliza a fração fina [4, 39].

As vantagens em utilizar a normalização geoquímica consistem em: i) o uso de um único procedimento para especificar os elementos necessários, inserindo poluentes e metais usados na normalização; ii) utilização de elemento (s) pode normalizar não só o tamanho da partícula, como também, a variabilidade da composição; e iii) a manipulação reduzida da amostra que pode diminuir a contaminação [4, 9, 17]. Dessa forma, os teores em excesso de metais encontrados na normalização geoquímica não são sempre originados da ação antropogênica, podendo também ser provenientes das diferenças da origem dos sedimentos [4, 32, 40].

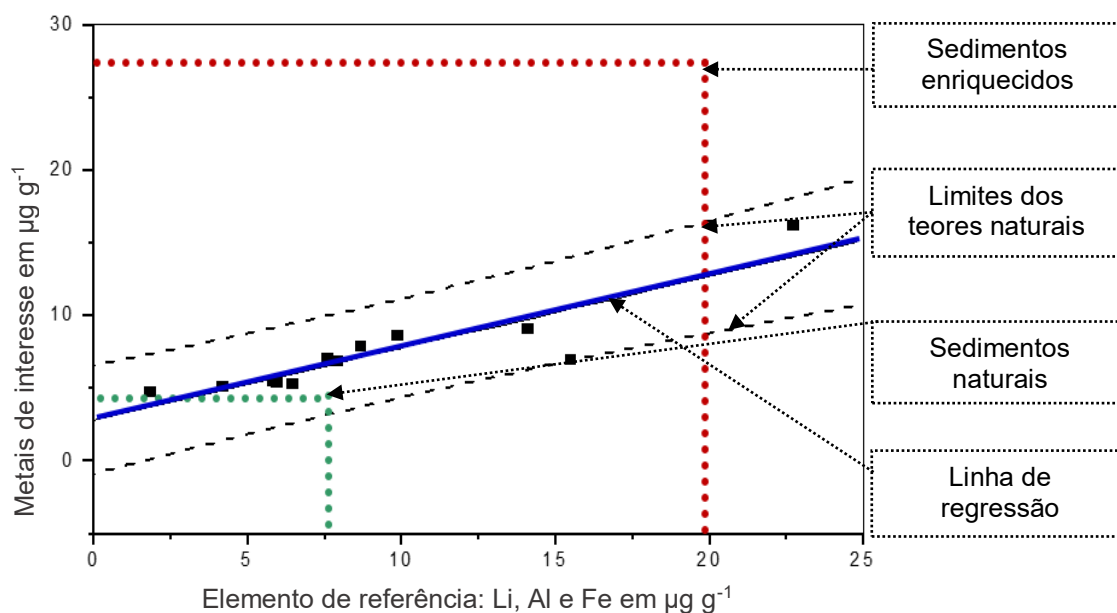
No presente estudo, utilizou-se a técnica de normalização geoquímica com a finalidade de avaliar a qualidade dos sedimentos. Esse procedimento foi realizado utilizando três critérios de análise: a extrapolação da curva de regressão, o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (I_{geo}). Tais critérios foram usados para diferenciar entre os metais originários de processos naturais e os das ações antrópicas, indicando o grau de influência da ação humana no meio ambiente [4, 17, 40, 41].

A extrapolação da curva de regressão é uma relação matemática entre as concentrações dos metais frente ao teor do elemento normalizador, tais como: lítio, alumínio e ferro, devendo apresentar os seguintes aspectos: i) ser de origem litogênica; ii) sua estrutura deve estar ligada a um dos principais carreadores de metais para os sedimentos; iii) sua concentração não pode ser influenciada pelos aportes antropogênicos [4, 40, 45].

Para a criação do gráfico é necessária a remoção dos pontos que supostamente apresentaram altos valores enriquecidos. A linha sólida representa a regressão linear e as linhas tracejadas representam o intervalo de 95% de confiança. As amostras que ficaram dentro do intervalo de confiança podem ser caracterizadas como tendo teor natural dos metais; enquanto que as amostras fora do intervalo de

confiança podem ser consideradas enriquecidas, conforme representada na Figura 3 [4, 17, 42].

Figura 3- Representação da curva de regressão na normalização geoquímica



O fator de enriquecimento (FE) é usado para identificar as fontes de contaminações e avaliar o estado de poluição do ambiente, com base na utilização de um elemento de normalização. O FE foi calculado pela Equação 1 [43-45].

$$FE = \frac{(M_i / M_{norm})_{amostra}}{(M_i / M_{norm})_{background}} \quad (1)$$

Onde $(M_i / M_{norm})_{amostra}$ é a razão entre as concentrações do metal de interesse (M_i) e do elemento normalizador (M_{norm}) na amostra, e $(M_i / M_{norm})_{background}$ é a razão entre os teores do metal de interesse e do elemento normalizador na região de *background*. A relação $(M_i / M_{norm})_{background}$ pode ser calculada, a partir da curva de regressão, usando o teor do metal na linha de regressão, correspondente a mesma concentração do elemento de referência [17, 46].

Há vários estudos que usam os valores de abundância do metal na crosta terrestre para calcular o FE. Esses valores apresentam incertezas analíticas quanto as suas determinações, pois não representam níveis de *background* regional [4, 40, 72, 73].

Os valores obtidos do cálculo do FE são comparados com os índices do fator de enriquecimento, conforme apresentado na Tabela 1 em que descreve a qualidades dos sedimentos.

Tabela 1- Categorias de contaminação baseada no fator de enriquecimento

Índice do FE	Intensidade do enriquecimento
< 1	Não há contaminação
< 3	Possível contaminação
3 – 5	Contaminação moderada
5 – 10	Contaminação moderadamente grave
10 – 25	Contaminação grave
25 – 50	Contaminação muito grave
≥ 50	Contaminação extremamente grave

Fonte: Adaptado, Silva (2012) [34].

O FE tem sido amplamente utilizado por vários pesquisadores para avaliar as contaminações dos sedimentos; em um estudo realizado no rio Karnaphuli, em Bangladesh, foi utilizado esse procedimento para analisar os teores dos elementos As, Cr, Cd e Pb [48]. Outro trabalho desenvolvido no rio Grande Guaripiranga também utilizou o FE para avaliar os resultados dos teores dos metais Cr, Hg, Ni, Pb e Zn; verificou-se que esses elementos estão enriquecidos nesse ambiente aquático [49]. Nesse sentido, outro trabalho realizado na região sergipana também utilizou o FE para averiguar o enriquecimento dos metais Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no rio Sergipe [4].

O índice de geoacumulação (I_{geo}), descrito pela primeira vez por Müller em 1969, foi utilizado nesse trabalho como uma ferramenta de normalização para identificar sedimentos poluídos. Dessa forma, foram utilizados indicadores para averiguar o estado e o grau de contaminação das amostras que apresentam índices elevados de contaminação. O cálculo do I_{geo} é realizado a partir da Equação 2 [4, 51].

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 C_{Bn}} \quad (2)$$

Onde: C_n é a concentração do metal “n”, C_{Bn} é o valor do *background* e 1,5 é o fator de correção para possíveis variações do *background* causado por diferenças litológicas [4, 51, 52].

Os valores obtidos do cálculo I_{geo} são comparados com os índices estabelecidos, conforme representado na Tabela 2, com a finalidade de avaliar a qualidade dos sedimentos [17, 32, 73].

Tabela 2 - Características do índice de geoacumulação de metais

Índice I_{geo}	Designação da qualidade do sedimento
>0	Não contaminado
0-1	Não ou moderadamente contaminado
1-2	Moderadamente contaminado
2-3	Moderadamente a fortemente contaminado
3-4	Fortemente contaminado
4-5	Muito fortemente contaminado
> 5	Extremamente contaminado

Fonte: Adaptada Müller *et al.*, (1979) [51]

O procedimento do índice de geoacumulação tem sido amplamente utilizado para avaliação de sedimentos; em estudo desenvolvido no Kanaphuli, em Bangladesh, utilizou-se esse procedimento para verificar o nível de contaminação dos metais As, Cr, e Pb nos sedimentos. Em outro estudo realizado na bacia Ribeirão Piacó, GO, utilizou-se o I_{geo} para avaliar a contaminação dos sedimentos pelos metais Cu, Ni, Al, Cr, Zn e Cd [32]. O índice de geoacumulação também foi utilizado por Garcia *et al.*, 2009, objetivando verificar o nível de contaminação de Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb e Zn dos sedimentos no rio Poxim [33].

1.4 Análise quimiométrica

Outra técnica bastante utilizada para avaliar os teores de metais em análise ambiental refere-se ao método estatístico multivariado, que considera as amostras e as variáveis em um grupo, permitindo extrair informações complementares que a análise univariada não consegue elucidar. Para isso, usaram-se dois métodos de análise: análise de componente principal (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA) [4, 9, 33]. A PCA e a HCA são procedimentos exploratórios que

visam evidenciar semelhança ou divergências entre amostras de sedimentos em um determinado conjunto de dados [40, 56, 57].

A PCA é uma técnica estatística multivariada, que consiste em transformar um grupo de variáveis originais em outro grupo de variáveis de menor dimensão, denominada de componentes principais [4, 33]. Em uma PCA, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados pela construção dos gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PCs), nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Com isso, as PCs são ortogonais e é possível examinar as relações entre amostras e variáveis com os gráficos dos *scores* e dos *loadings*. O conjunto de estudo dos *scores* e *loadings* permite ainda estimar a influência de cada variável em cada amostra [21, 22, 57, 58].

Utilizou-se então o HCA para classificar as variáveis (metais) e as amostras de sedimentos de acordo com a similaridade da composição química (teor dos metais). A finalidade da HCA é expor os dados em um espaço bidimensional de maneira a enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais [4, 34]. A distância entre os pontos de amostragem apresenta a semelhança de suas características sendo fundamental para determinar a similaridade entre as amostras. O método relaciona as amostras de forma que as mais semelhantes são agrupadas entre si. Os resultados são apresentados na forma de um dendrograma, que agrupa amostras ou variáveis a partir da similaridade [34, 59].

Vale destacar que diversos estudos utilizam a PCA como instrumento estatístico na avaliação da distribuição de metais em sedimentos oriundos de bacias hidrográficas [4, 33, 57]. Nesse contexto, em estudos realizados na região de Mangla, no Paquistão, e no rio Peari, na China, foram utilizados os métodos exploratórios para elucidar as variáveis na análise das amostras [44, 28]. Em outro trabalho realizado no rio Bento Gomes, Poconé - MT, também aplicou-se a mesma técnica para classificar as variáveis de acordo com a similaridade da composição química dos teores dos metais [60]. No rio Sergipe, os autores também analisaram os teores dos elementos traço, por meio dos dados multivariados, para elucidar as variáveis a partir dos sedimentos desse corpo hídrico [57].

1.5 Avaliação dos sedimentos

Além da utilização da técnica de normalização e da análise quimiométrica mencionadas, utilizou-se também a ferramenta dos valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS) [33, 61]. Esses são valores numéricos utilizados como princípios básicos para verificar os aspectos das qualidades de sedimentos. Uma das principais fontes de emissão é a humana, a qual é originária de efluentes irregulares, sistemas de mineração, entre outros. Além disso, têm-se as fontes naturais que provêm da ação vulcânica, erosão de solo, entre outras [4, 33, 62].

Para verificar o impacto causado pela presença desses metais, foram considerados dois critérios interpretativos: o canadense, aplicado para amostras de sedimentos de águas doce; e o americano, estabelecido por Long *et al.*, 1995, sendo empregado em sedimentos de água de meios marinhos e estuarinos. Em ambos os critérios, são definidos dois limites de faixas: TEL/PEL e TEC/PEC, respectivamente, para determinar a qualidade dos sedimentos [28].

Os valores-guia do Canadá são originários de um banco de dados químicos e biológicos obtidos na América do Norte e elaborados sob patrocínio do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente, o qual teve por finalidades estabelecer critérios para analisar a qualidade das amostras e retratar a toxicidade de compostos originários dos organismos aquáticos [34, 62].

Os critérios norte-americanos são oriundos de ecossistemas marinhos pelo “*National Oceanic and Atmospheric Administration*”, dos Estados Unidos, a partir de dados químicos e biológicos. Esses VGQS têm como princípios básicos os fenômenos das ocorrências entre teor de poluentes de sedimentos marinhos e estuarinos, a fim de avaliar as concentrações de metais quanto à possibilidade da ocorrência de efeitos adversos para os organismos no corpo hídrico [4, 28, 63].

Os VGQS canadenses são representados por dois valores: o TEL e o PEL. O TEL (*Threshold effect level* - nível limiar de efeito) são valores abaixo dos quais os efeitos adversos possuem menor probabilidade de ocorrer à biota. Enquanto o PEL (*Probable effect level* - nível de provável efeito) são valores acima dos quais os efeitos adversos têm maior probabilidade de afetar à biota. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores que ocasionalmente se esperam tais efeitos [33,63]. Os valores de TEL

e PEL para os elementos avaliados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3 [52, 53, 62].

Os VGQS desenvolvidos nos Estados Unidos: o TEC, (*Threshold effect concentration* - teores de efeito limiar) representam os valores abaixo do qual raramente são esperados efeitos tóxicos sobre a fauna bentônica. E o PEC (*Probable effect concentration* - concentrações de efeitos prováveis) representam os valores de contaminantes associados aos sedimentos acima dos quais frequentemente ocorrem efeitos tóxicos à fauna bentônica. No intervalo entre TEC e PEC situam-se os valores que ocasionalmente ocorrem tais efeitos [4,53,63]. Os valores de TEC e PEC para os elementos avaliados neste estudo estão listados na Tabela 3.

Vale ressaltar que os VGQS devem ser usados com cautela por possuírem caráter norteador, pois não foram desenvolvidos especificamente para a biogeoquímica da região em estudo [33, 34, 52, 62].

Tabela 3 - Valores guia de qualidade de sedimentos utilizados como referência na avaliação da qualidade dos sedimentos; valores em $\mu\text{g g}^{-1}$, massa seca

Metal	Critérios canadense		Critérios americano	
	TEL	PEL	TEC	PEC
Cr	37,3	90,0	43,34	111,00
Cu	35,3	197,0	31,60	149,00
Pb	35,0	91,3	35,80	128,00
Ni	18,0	36,0	22,70	48,60
Zn	123,0	315,0	121,00	458,00

Fonte: Adaptada de MacDonald *et al.*, 2004 [37].

Os quocientes de guias de qualidades de sedimentos $Q_{\text{PEL-VGQS}}$ e $Q_{\text{PEC-VGQS}}$, que compõem um termo coletivo dos valores guia, constituem os teores de poluições em sedimentos, especificando a predição de efeitos biológicos adversos. Os quocientes de contaminação para cada metal analisado nos sedimentos, $Q_{\text{i-PEL}}$ e $Q_{\text{i-PEC}}$ foram calculados pelas Equações 3 e 4, segundo MacDonald *et al.*, 2004. PEL e PEC são os valores guia para o contaminante e C_i é a medida do teor do mesmo contaminante [4,63].

$$Q_{i-PEL} = \frac{C_i}{PEL} \quad (3)$$

$$Q_{i-PEC} = \frac{C_i}{PEC} \quad (4)$$

Os quocientes $Q_{PEL-VGQS}$ e $Q_{PEC-VGQS}$ foram desenvolvidos para comparação de pontos contaminados por mistura de contaminação. Esses foram calculados para cada amostra de sedimentos pelas Equações 5 e 6, segundo MacDonald *et al.*, 2004. O Q_{i-PEL} e o Q_{i-PEC} são valores do quociente de cada metal, e n é o número total de metais analisados para cada ponto de amostragem [4, 34, 63].

$$Q_{PEL-VGQS} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{i-PEL}}{n} \quad (5)$$

$$Q_{PEC-VGQS} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{i-PEC}}{n} \quad (6)$$

MacDonald *et al.*, 2004, destacaram o uso do quociente médio que foi calculado, somando-se os resultados de quociente de todos os contaminantes detectados e dividindo-se pelo número de contaminantes. Segundo os autores, a avaliação do potencial de impactos, através dos quocientes de guias de qualidades de sedimentos, é importante para a observação dos comportamentos dos contaminantes no ecossistema aquático [34, 62].

Os valores de $Q_{PEL-VGQS}$ e $Q_{PEC-VGQS}$ calculados são comparados com as faixas de intervalos, conforme representados na Tabela 4, que descreve o grau de impacto dos contaminantes no corpo hídrico [4, 34].

Tabela 4 - Análise do potencial impacto de contaminação de sedimentos- $Q_{PEL-VGQS}$ e $Q_{PEC-VGQS}$

Descrição das faixas de variação	Características dos quocientes
$Q_{PEL-VGQS} \text{ ou } Q_{PEC-VGQS} < 0,1$	Não impactado
$0,1 \leq Q_{PEL-VGQS} \text{ ou } Q_{PEC-VGQS} < 1$	Moderadamente impactado
$Q_{PEL-VGQS} \text{ ou } Q_{PEC-VGQS} \geq 1$	Altamente impactado

A utilização dos valores guia de qualidade de sedimentos permite uma visão do impacto ambiental na biota da área de estudo [4, 63]. Apesar disso, a regulamentação da qualidade dos corpos hídricos brasileiros não prevê a análise da qualidade de sedimentos no monitoramento dos ambientes aquáticos [4]. Ela apenas determina diretrizes e procedimentos mínimos para analisar o material a ser dragado (material retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água decorrente da atividade de

dragagem). Sabe-se que a legislação brasileira, por meio da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Nº 454, de 01 de novembro de 2012, estabelece valores orientadores para a destinação de sedimentos dragados, baseando-se nos índices internacionais TEL/PEL e TEC/PEC abordados neste estudo [64-67].

Há vários pesquisadores que utilizam os VGQS como ferramenta avaliativa em estudos ambientais. Por exemplo, em trabalho realizado no rio Parguera, em Porto Rico, a fim de se verificar a influência da atividade industrial. Os autores avaliaram a toxicidade de metais em sedimentos marinhos e áreas de mangue por meio dos critérios de análise TEC/PEC [68]. Outro estudo, realizado por Costa *et al.*, 2011, verificou o potencial de contaminação nos sedimentos estuarinos em áreas influenciadas por aplicação de pesticidas e fertilizantes em campos agrícolas extensivos empregando TEC/PEC [69]. Em estudos geoquímicos, realizado em sedimentos do rio Pará, norte do Brasil, foram utilizados os VGQS para avaliar a toxicidade dos sedimentos decorrentes das atividades industriais e os efeitos de efluentes urbanos [70]. Gomes *et al.*, 2008, em sua pesquisa sobre as concentrações de elementos traço, em sedimentos do rio São Francisco, à montante e à Jusante da represa de Três Marias, em MG, verificaram a qualidade dos sedimentos, comparando os teores dos metais com os valores de TEL e PEL [62]. Outro estudo, na região sergipana, desenvolvido por Silva *et al.*, 2012, também utilizou os VGQS canadenses (TEL/PEL) e os norte-americanos (TEC/PEC) para avaliar a qualidade de sedimentos na bacia do rio Sergipe [4].

Nesse sentido, o presente trabalho buscou estudar a BHRJ, situada na região nordeste do Brasil, em Sergipe, tendo aproximadamente 92 km de extensão, uma área de 1.700 km², equivalente a 7,65% do território sergipano. Vale ressaltar que a BHRJ é de grande importância para população sergipana, banhando dezoito municípios, com abastecimento público de água, onde estão localizadas as principais indústrias do estado de Sergipe, além da utilização de recurso hídrico na irrigação pela população ribeirinha.

O respectivo trabalho torna-se relevante, por estudar os detrimientos na BHRJ, tais como degradação de matas ciliares, seca da nascente, crescimento urbano a

margem da bacia, práticas do turismo no Rio do Prata, plantio e queimadas de cana-de-açúcar e fábricas de fertilizantes. Além disso, o leito da bacia recebe diariamente as consequências das intervenções humanas, fato que motiva a realização das atividades de análise [10, 13, 17, 71]. Estudos prévios realizados por Alves *et al.* (2000) e Reis (2010) mostraram que essas influências antropogênicas vem afetando a qualidade ambiental da região de estudo. Diante do exposto, a presente pesquisa visa avaliar os teores dos elementos de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Mn em sedimento superficiais da bacia hidrográfica do rio Japaratuba.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a distribuição dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Mn em vinte pontos de coleta de sedimentos superficiais na bacia hidrográfica do rio Japaratuba/SE.

2.2 Específicos

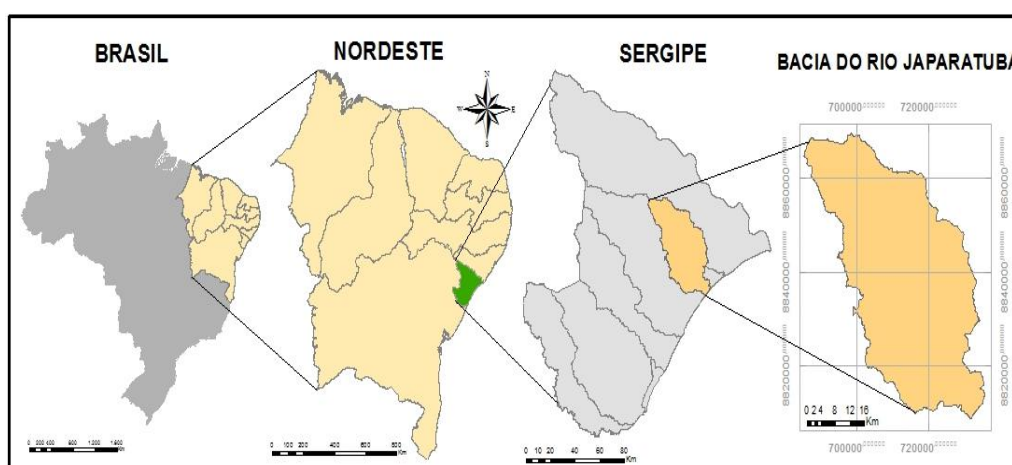
- ❖ Determinar os teores totais dos metais nos sedimentos, usando a mistura ácida HNO_3 , HCl e HF ;
- ❖ Verificar a conveniência do uso de alumínio ou ferro como elementos normalizadores geoquímicos para a área de estudo;
- ❖ Averiguar o enriquecimento dos pontos amostrados por meio do fator de enriquecimento e o índice de geoacumulação;
- ❖ Observar as tendências de agrupamento dos pontos por meio da análise de componentes principais e da análise de agrupamento hierárquico;
- ❖ Determinar os teores parciais dos metais traço nos sedimentos, usando a mistura ácida HNO_3 e HCl ;
- ❖ Avaliar a distribuição da concentração parcial dos metais e a possibilidade de toxicidade dos sedimentos, utilizando guias de qualidade de sedimentos;
- ❖ Estimar a biodisponibilidade dos metais traço Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em sedimentos superficiais na BHRJ;
- ❖ Analisar o potencial impacto de contaminação dos metais por meio dos quocientes de guia de qualidade TEL/PEL e TEC/PEC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização da área de estudo

Sergipe compõe um dos nove estados da região nordeste do Brasil e abrange uma área de cerca de 1.700 km² (Figura 4). O estado é banhado pelo Oceano Atlântico e contém lagoas, barragens, afluentes e bacias na forma de recursos hídricos [4, 10, 17].

Figura 4 - Localização da bacia hidrográfica do rio Japarutuba



Fonte: Santos, 2014 [72]

Apesar de Sergipe ser o menor estado da federação, é composto por oito bacias hidrográficas: bacia do rio São Francisco, bacia do rio Vaza Barris, bacia do rio Real, bacia do rio Sergipe, bacia do rio Piauí, Grupo de Bacias Costeiras 1, Grupo de Bacias Costeiras 2 e a bacia do rio Japarutuba [4,10,72].

O rio Japarutuba localiza-se segundo as coordenadas 10°13'00" e 10°47'00" de latitude (S) e 36°48'00" e 37°19'00" longitude (O); limita-se ao norte com a bacia do rio São Francisco, ao sul com a bacia do rio Sergipe, a leste limita-se com o Oceano Atlântico e se contrai a oeste para formar um vértice entre as bacias dos rios São Francisco e Sergipe [10, 17].

A referida bacia tem aproximadamente 92 quilômetros de extensão, nasce no sertão sergipano na serra da Boa Vista, limitando-se com os municípios de Feira Nova e Graccho Cardoso. Deságua no Oceano Atlântico, litoral do município de Pirambu-SE [17, 72]. Esse corpo hídrico banha dezoito municípios no interior de Sergipe. Abrange totalmente terras de três municípios: Carmópolis, Cumbe e General Maynard;

e parcialmente as demais cidades: Aquidabã, Barra dos Coqueiros, Capela, Divina Pastora, Feira Nova, Graccho Cardoso, Japaratuba, Maruim, Malhada dos Bois, Muribeca, Nossa Senhora das Dores, Pirambu, Rosário do Catete, Santo Amaro das Brotas e Siriri [5, 17, 57].

Atualmente, esses municípios apresentam uma população de aproximadamente 120 mil habitantes, dos quais 80.000 estão nas áreas urbanas e os demais, que representam 40.000 habitantes, encontram-se nas áreas rurais [10, 13, 40, 71]. A grande extensão do rio Japaratuba possibilita uma ampla disponibilidade de água em toda região sergipana, garantindo o abastecimento público à população e aos animais; favorecendo o transporte fluvial, a pesca, o fortalecimento do comércio, o crescimento da agroindústria, entre outros [4,5,17].

Os municípios que se encontram sob a influência da referida bacia apresentam clima que varia entre úmido, sub-úmido e semiárido, onde as temperaturas são elevadas durante todo ano; alguns deles estão inseridos parcialmente no polígono da seca ou totalmente inclusos [5,10,17].

A média anual de temperatura encontra-se entre 24,6°C e 26,0°C em toda a sua extensão. A precipitação pluviométrica anual, cujo período chuvoso vai de março a agosto, apresenta índices de 1050 a 1650 mm para os municípios próximos ao litoral. Para aqueles que estão na região do polígono da seca ou na sua transição, o índice varia de 800,0 a 996,7 mm com exceção do município de Nossa Senhora das Dores, que se encontra na zona de transição e apresenta precipitação média anual de 1056,4 mm [5, 10, 57, 71].

A partir da década de 1960, a BHRJ já se encontrava com o ambiente em processo de degradação e com algumas reservas de Mata Atlântica dispersas em locais ainda não explorados ou em latifúndios ainda não usados pela lavoura. Recebeu no seu estuário a instalação da empresa Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras), uma indústria petrolífera ligada à prospecção, exploração, extração e produção de petróleo, gás natural e minério de potássio. Esse último, é utilizado na fabricação de fertilizante, calcário e na produção de cimentos. O estado de Sergipe ocupa a quinta posição na produção e reserva de petróleo no Brasil. Mediante esse cenário, a referida

empresa contribui com cerca 45% do produto interno bruto, fortalecendo a economia das regiões sergipanas [10, 17,73].

As principais atividades, em termos econômicos na BHRJ, são as explorações de petróleo e mineração, gás natural, potássio, calcário, e areia; além da irrigação e expansão da cultura da cana-de-açúcar; há também o turismo, o lazer e a pesca [4, 5, 10, 72]. A expansão da cana-de-açúcar desperta certa preocupação no que se refere aos fatores ambientais, uma vez que são poucas as ações voltadas para BHRJ principalmente para os aspectos de preservação, conservação e reflorestamento da vegetação nas margens ribeirinhas.

3.2 Amostragem e preparo de amostras

A coleta das amostras de sedimentos foi realizada em janeiro de 2015. Foram coletadas em vinte distribuídos em torno da BHRJ (Figura 5).

Figura 5 - Localização dos pontos de amostragem na BHRJ



Fonte: Google Earth, 2019 [74].

A localização dos pontos de coleta foi determinada por Sistema de Posicionamento Global (GPS), utilizando o sistema SAD69. Os pontos de amostragens foram selecionados mediante as possíveis ações de interferência antrópica e/ou naturais, conforme representados na Tabela 5.

Tabela 5- Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta de sedimentos na bacia hidrográfica do rio Japaratuba

Pontos de coleta	Municípios	Nome do rio	Coordenada geográfica	
			Longitude (O)	Latitude (S)
P ₁	Pirambu (F*)	Japaratuba	36°51'29.47"	10°44'31.60"
P ₂	Pirambu	Japaratuba	36°52'36.14"	10°41'54.90"
P ₃	Japaratuba	Rio do Prata	36°55'27.48"	10°37'43.77"
P ₄	Japaratuba	Japaratuba Mirim	36°55'45.39"	10°36'43.56"
P ₅	Carmópolis	Japaratuba	36°57'37.54"	10°38'32.88"
P ₆	Carmópolis	Siriri	36°55'17.76"	10°40'35.84"
P ₇	Japaratuba	Japaratuba Mirim	36°54'48.25"	10°34'51.74"
P ₈	Japaratuba	Japaratuba	36°57'35.65"	10°35'22.15"
P ₉	Muribeca	Mirim	36°56'17.61"	10°26'56.70"
P ₁₀	Muribeca	Mirim	36°58'15.48"	10°25'12.48"
P ₁₁	Feira Nova (N*)	Japaratuba	37°15'40.18"	10°14'17.50"
P ₁₂	Cumbe	Japaratuba	37° 9'14.13"	10°20'50.29"
P ₁₃	Nossa S ^a . Dores	Siriri	37°11'24.08"	10°27'1.58"
P ₁₄	Nossa S ^a . Dores	Rio da Aldeia	37° 6'38.37"	10°24'51.83"
P ₁₅	Siriri	Siriri Morto	37° 6'45.02"	10°32'36.03"
P ₁₆	Siriri	Siriri Novo	37° 6'46.16"	10°32'33.34"
P ₁₇	Siriri	Siriri	37° 4'54.15"	10°37'44.22"
P ₁₈	Rosário do Catete	Siriri	37° 1'44.65"	10°40'21.20"
P ₁₉	Rosário do Catete	Siriri	37° 3'60.58"	10°42'8.84"
P ₂₀	Rosário do Catete	Siriri	37° 2'80.35"	10°41'46.31"

Fonte: Google Earth, 2019 [74] **Legenda** N*=nascente, F*=Foz, Coordenadas geográficas, x°y'z''

Na realização da coleta foi utilizado um amostrador do tipo *core* com tubo de acetato-butirato de celulose, no qual os primeiros cinco centímetros foram transferidos para frascos previamente descontaminados, identificados e estocados em gelo (4°C) até a chegada ao Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQA). As amostras se encontram no Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe (UFS), sendo estocadas e mantidas sob refrigeração, conforme recomendações do manual técnico da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency, US - EPA*) [40, 50]. Esse material foi recolhido a uma profundidade da coluna d'água de zero a trinta centímetros, e a uma distância da margem ribeirinha de dois a três metros aproximadamente [4,75].

As amostras de sedimentos foram levadas para secagem em estufa com circulação forçada de ar a uma temperatura de (40 °C) até a completa secagem do material. Em seguida, as amostras foram trituradas usando almofariz e pistilo para reduzir a granulometria. Logo após, foi peneirada em malha de nylon com diâmetro menor do que 2 mm [4, 17, 62].

3.3 Equipamentos utilizados na extração e determinação dos metais na amostra de sedimento

Para o desenvolvimento e execução desse trabalho foram utilizados os equipamentos descritos na Tabela 6.

Tabela 6- Equipamentos usados na extração e determinação de metais no sedimento da BHRJ

Equipamento	Marca/Modelo	País de Fabricação
Estufa com circulação forçada de ar	Marconi/MA 035	Brasil
Forno mufla	Quimis/ Q318M	Brasil
Balança analítica digital	Metler Toledo/AB 204-05	EUA
Bloco digestor	Tecal/TE007 A	Brasil
Ultra purificador de água	G-GEHAKA Master All	Canadá
Analizador elementar	Shimadzu NCHS-O Flash ES 1112	Japão
Espectrômetro de Absorção Atômica por chama e forno de grafite	Shimadzu AA-7000	Japão
Espectrômetro de Absorção Atômica por chama	Varian/Mulgrave AA240F5	Austrália

Os equipamentos encontram-se no Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe, distribuídos no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQA), no Centro de Laboratório de Química Multiusuários (CLQM-II), do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS), que fica localizado na rua Campo do Brito, em Aracaju/SE.

3.4 Reagentes e soluções

Foram utilizados reagentes de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade $\cong 18$ de $M\Omega cm^{-1}$), ácido clorídrico 37%, ácido nítrico 65% e ácido fluorídrico 48%. A solução padrão multielementar 1000 mg L^{-1} Specsol® (Titrisol, Merck, Darmstadt, Alemanha), de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Mn, foi utilizada na preparação da curva de calibração. Para avaliar a exatidão do método foi utilizado o material de referência certificado de sedimento marinho (MRC) (NCS DC 75304(T)/CNACIS/China) e o material de referência de sedimento de lago (MR) do (LKSD-1/CCNRP/Canadá). Os brancos foram preparados em três replicatas nas mesmas condições das amostras.

3.5 Limpeza de vidraria

As vidrarias e recipientes plásticos foram lavadas com água e, em seguida, foram submersos em solução de ácido nítrico a 10% (v/v) e mantidas por 24 horas até o enxague com água ultrapura e secagem à temperatura ambiente [4, 33].

3.6 Controle de qualidade

Conforme Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017) [76], para caracterizar um método analítico é utilizado um conjunto de parâmetros de medidas, entre eles: precisão, exatidão, seletividade, repetitividade limite de detecção (LD), limite quantificação (LQ), entre outros. A utilização desses parâmetros garante um bom desempenho da técnica e assegura os resultados esperados [4, 33, 57, 76].

O LD é definido como o menor teor do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas [4, 57]. Esse limite pode ser obtido pela Equação 7 [1].

$$LD = 3\sigma/s \quad (7)$$

O LQ é a menor concentração do analito que pode ser determinado com precisão e exatidão do método durante as operações de rotina em condições usuais. Vale destacar que o método empregado para determinar tanto o LD como o LQ foi a estimativa da relação sinal-ruído [4, 33, 62]. Para o cálculo do LQ foi utilizado a expressão matemática 8 [4].

$$LQ = 10\sigma/s \quad (8)$$

Portando, os LD e LQ foram calculados mediante as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os quais, baseiam-se nas Equações 7 e 8, respectivamente. Sendo que σ = desvio padrão da resposta; s = coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do método) e os números 3 e 10 correspondem a um valor estatístico, eleito de acordo com o nível de probabilidade de 99,7%. Vale destacar que o LD e o LQ das análises foram calculados por três e dez vezes, respectivamente. O desvio padrão dos brancos analíticos compreende-se pela razão do coeficiente angular (inclinação) da curva de calibração de cada metal, conforme Apêndice A do trabalho [4, 57, 62].

A precisão foi utilizada para avaliar a repetitividade das análises em triplicata dos MR e MRC, e pode ser representada pelo coeficiente de variação, também chamado de desvio padrão relativo (%RSD) de um conjunto de medidas, onde S é o desvio padrão das amostras e X é a média dos dados obtidos. O cálculo para obtenção do %RSD pode ser realizado pela Equação 9 [76-81].

$$\%RSD = (S/X) \times 100 \quad (9)$$

A exatidão pode ser definida como a aproximação e/ou concordância entre o valor encontrado e o valor de referência que é informado no certificado do MR. Pode ser calculado pela razão percentual do valor encontrado (VE) pelo valor referenciado (VR). A verificação da exatidão está diretamente relacionada a padrões internacionais. Para o qual, os valores das concordâncias encontradas foram obtidos por meio da Equação 10 [4,76-78].

$$\%CRM = (VE/VR) \times 100 \quad (10)$$

3.7 Condições de instrumentação analítica

Para determinação dos teores dos metais utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), que consiste em determinar e quantificar um metal em solução. Baseia-se no princípio da formação de átomos livres e à absorção da radiação ultravioleta por átomos. Essa técnica é bastante utilizada para análise química principalmente por elementos de baixa concentração [11, 37, 42].

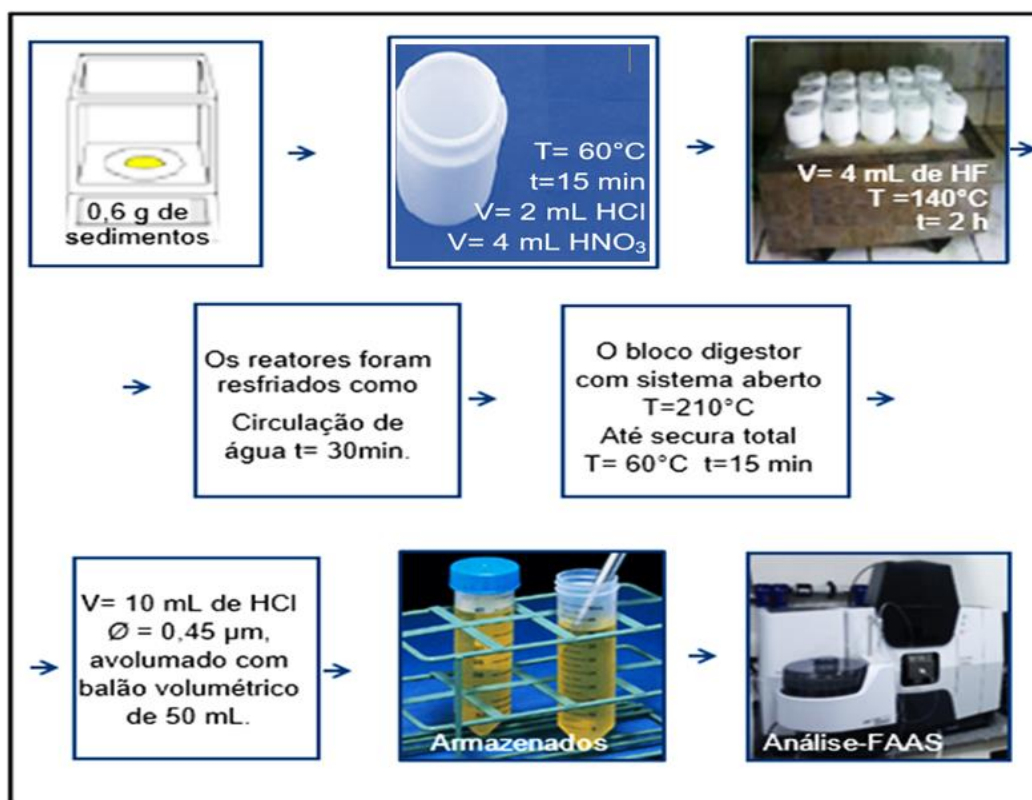
Foi usado um FAAS (Shimadzu AA-7000), instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-II). As configurações do instrumento foram as recomendadas no manual do fabricante com comprimentos de onda em nm: 357,87 (Cr), 324,8 (Cu), 217,0 (Pb), 232,0 (Ni), 213,86 (Zn), 248,33 (Fe), 279,48 (Mn). Esse equipamento dispõe de um suporte de seis lâmpadas, sendo duas simultâneas. A determinação de Al (309,27nm) foi realizada por um FAAS (Varian/Mulgrave AA240F5), localizado no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS) [82].

O método de curva de calibração foi usado para a quantificação de metais selecionados, e os extratos contendo os analitos foram diluídas sempre que necessário. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.8 Procedimento de extração e determinação dos teores totais dos metais

Foi pesado aproximadamente 0,6 g de sedimento previamente seco e transferido para reatores de politetrafluoretileno (PTFE). Posteriormente, foram adicionados 4 mL de HNO₃ 65% e 2 mL de HCl 37%. Com os reatores ainda abertos, o sistema foi aquecido a 60 °C por 15 minutos, utilizando bloco digestor. Logo após, foram adicionadas 4 mL de HF 48%, e em seguida, com os reatores fechados, a temperatura do sistema foi elevada para 140 °C por 2 horas. Após o resfriamento, eles foram abertos e a temperatura foi ajustada para 210 °C, até a secagem total. Para a dissolução do resíduo, foram adicionados 10 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, as amostras foram filtradas e o volume completado para 50 mL com água ultrapura, conforme representado na Figura 6 [4, 17, 33, 57].

Figura 6 - Representação do processo de extração total e determinação das amostras de sedimentos da BHRJ

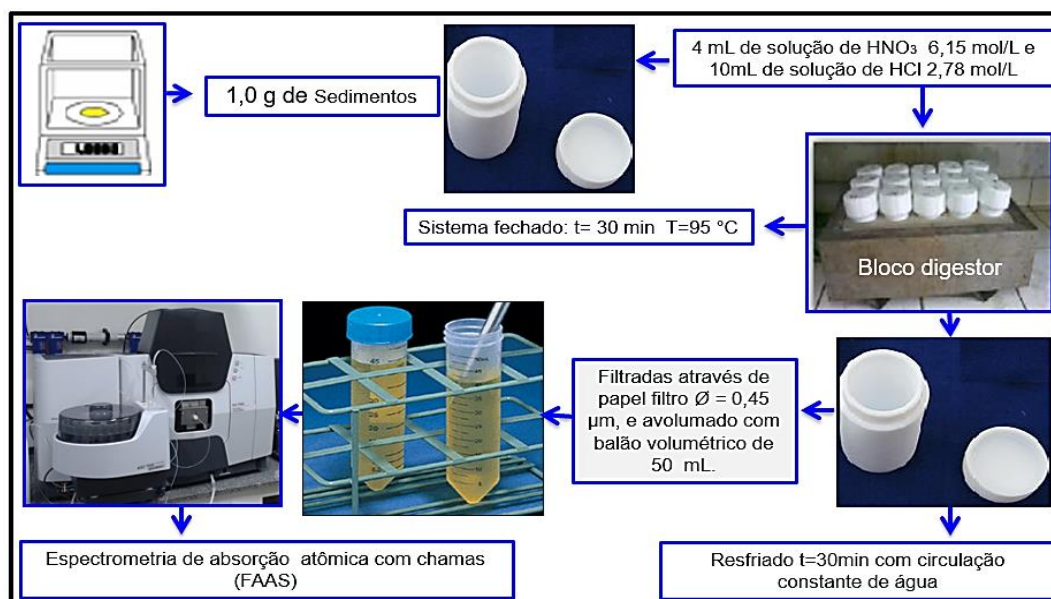


Os extratos obtidos foram transferidos para frascos de polietileno, previamente descontaminados, para posterior análise dos elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e Mn por FAAS.

3.9 Procedimento de extração e determinação do teor parcial dos metais

O procedimento de extração foi validado conforme o método 200.8 US-EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos-1999) [61]. Para isso, foi pesado aproximadamente 1,0 g da amostra seca, transferida para reatores de PTFE e foram adicionados 4 mL de uma solução de HNO₃ 6,15 mol.L⁻¹ e 10 mL de uma solução de HCl 2,78 mol.L⁻¹. Em seguida, foi aquecido em sistema fechado por 30 minutos a 95°C. Após o arrefecimento, os reatores foram abertos, resultando na solução filtrada e avolumada para 50 mL. Os extratos foram armazenados em frascos de polietileno até análise por FAAS (Figura 7) [4, 17, 33, 57, 82].

Figura 7 - Representação do processo de extração parcial e determinação das amostras de sedimentos da BHRJ



3.10 Determinação de carbono orgânico

Foram utilizados aproximadamente 5 g da amostra de sedimento e colocadas para calcinar em mufla da marca Quimis, modelo Q318M, a 550°C por 2 horas. Os teores de carbono orgânicos foram medidos num Analisador Elemental Flash EA 1112 com combustão a 900°C . O carbono orgânico foi calculado pela diferença do carbono medido antes e após a calcinação das amostras a 550°C (4, 17, 33).

3.11 Análise estatística dos dados

A análise de variância (ANOVA, *one way*) foi aplicada aos valores, utilizando teste múltiplo Tukey's ($p < 0,05$). Os cálculos de correlação, regressão linear, análise de componentes principais (HCA) e análise de agrupamento hierárquico (PCA) foram realizados utilizando o programa *Statistica for Windows*, Versão 6.0 (StatSoft Inc. EUA). O valor de α foi adotado como nível crítico para todos os testes estatísticos para um nível de confiança de 95% [4, 33, 57, 62].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Controle de qualidade das análises

Para assegurar a qualidade das análises foram determinados alguns parâmetros analíticos, sendo eles: as equações de regressão linear, os coeficientes de correlação (r) e os LD e LQ dos metais em estudo, tanto para as extrações totais, quanto as parciais, os quais estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Vale destacar que esses parâmetros foram utilizados para avaliar a precisão analítica do método [4, 17, 33, 57].

Tabela 7 - Parâmetros de mérito na determinação total dos metais: Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe e Al em sedimento da bacia do rio Japaratuba por FAAS

Metal	Regressão linear	Coeficiente de correlação (r)	LD $\mu\text{g g}^{-1}$	LQ $\mu\text{g g}^{-1}$
Cr	$A_{\text{Abs}} = 0,06820 \text{ c} + 0,002608$	0,9965	$0,07 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,01$
Cu	$A_{\text{Abs}} = 0,18118 \text{ c} + 0,004419$	0,9995	$0,03 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
Pb	$A_{\text{Abs}} = 0,02511 \text{ c} + 0,001517$	0,9974	$0,03 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,04$
Ni	$A_{\text{Abs}} = 0,10494 \text{ c} + 0,000540$	0,9996	$0,02 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
Zn	$A_{\text{Abs}} = 0,65600 \text{ c} + 0,021087$	0,9965	$0,08 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$
Mn	$A_{\text{Abs}} = 0,20849 \text{ c} + 0,015955$	0,9922	$0,07 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$
Fe	$A_{\text{Abs}} = 0,13250 \text{ c} + 0,032184$	0,9971	$0,15 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,05$
Al	$A_{\text{Abs}} = 0,23541 \text{ c} - 0,351400$	0,9990	$0,24 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,01$

Na extração total, os valores do coeficiente de correlação variaram entre 0,9922 (Mn) a 0,9996 (Ni). Esses valores são satisfatórios, quando comparados com trabalho de Silva *et al.*, 2012, que obtiveram valores similares aos do presente estudo. A ANVISA (2017) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – (INMETRO, 2018), recomendam um coeficiente de correlação acima de 0,99 e 0,90, respectivamente. Os gráficos das curvas analíticas dos metais analisados estão localizados no Apêndice A. Os resultados dos LD e LQ, alcançados para as análises dos metais, nos sedimentos variaram de $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ni) a $0,08 \mu\text{g g}^{-1}$ (Zn) e de $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ni) a $0,28 \mu\text{g g}^{-1}$ (Zn), respectivamente. Esses valores são aceitáveis e

concordantes, quando comparados com valores encontrados na literatura, evidenciando que o método proposto é satisfatório [4, 76, 83].

Tabela 8 - Parâmetros de mérito na determinação parcial dos metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em sedimento superficial da bacia do rio Japaratuba por FAAS

Metal	Regressão linear	Coefficiente de correlação (r)	LD $\mu\text{g g}^{-1}$	LQ $\mu\text{g g}^{-1}$
Cr	$A_{\text{Abs}}=0,072238 \text{ c} + 0,007256$	0,9987	$0,02 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,02$
Cu	$A_{\text{Abs}}=0,019448 \text{ c} - 0,001073$	0,9995	$0,10 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$
Pb	$A_{\text{Abs}}=0,019989 \text{ c} - 0,002207$	0,9999	$0,05 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$
Ni	$A_{\text{Abs}}=0,121110 \text{ c} + 0,008009$	1,0000	$0,09 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,03$
Zn	$A_{\text{Abs}}=0,625870 \text{ c} + 0,043543$	0,9923	$0,09 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$

Analisando a Tabela 8, nota-se que os coeficientes de correlação (r) das curvas de calibração variaram entre 0,9923 (Zn) a 1,0000 (Ni). Esses valores são concordantes com encontrados por Passos *et al.*, 2010, que aplicaram metodologia similar, garantindo a eficiência do método analítico. Os gráficos das curvas de calibração estão no Apêndice A. Os valores dos LD e LQ variaram de $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cr) a $0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cu) e de $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cr) a $0,33 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cu), respectivamente. Esses valores são concordantes com os encontrados em outros estudos, empregando procedimento de extração semelhante [4, 33, 40, 57].

Para garantir a eficiência analítica dos resultados foram analisadas, juntamente com as amostras de sedimentos, o material de referência (MR) de sedimento de lago (LKSD1/CCNRP/Canadá) e o material de referência certificado (MRC) de sedimento marinho (NCS DC 75304/(T) /CNACIS/China). A exatidão foi avaliada a partir da concordância entre os valores encontrados e os valores de referência. A precisão foi verificada pela repetitividade da análise com MR e MRC expressa pelas percentagens do desvio padrão relativo (%RSD) de várias medidas listado nas Tabelas 9 e 10. É oportuno destacar que as análises dos materiais de referência e as amostras foram realizadas em triplicata. Dessa forma, passaram pelo mesmo processo de extração e determinação dos metais [40, 76, 82].

Tabela 9 - Resultado da análise de MR de sedimento de lago (LKSD 1/ CCNRP/Canadá) e MRC de sedimento marinho (NCS DC 75304/China) (média \pm desvio padrão, n= 3), concordância (%C_{MR}) e desvio padrão relativo (RSD) para a determinação dos teores totais dos metais

Metais	MR Lago				MRC Marinho			
	Valor encontrado $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor de referência $\mu\text{g g}^{-1}$	% C _{MR}	%RSD	Valor encontrado $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor de referência $\mu\text{g g}^{-1}$	% C _{MR}	%RSD
Cr	31,20 \pm 2,30	31	101 \pm 1	6,67	64,71 \pm 0,70	59 \pm 6	109 \pm 1	1,08
Cu	35,42 \pm 0,83	44	80 \pm 2	2,34	298,83 \pm 6,89	357 \pm 20	83 \pm 2	2,31
Pb	73,77 \pm 6,31	82	89 \pm 2	8,55	43,83 \pm 1,20	37 \pm 4	118 \pm 2	2,74
Ni	17,21 \pm 0,33	16	107 \pm 1	1,92	160,03 \pm 2,04	167 \pm 12	96 \pm 2=	1,27
Zn	308,50 \pm 23	331	93 \pm 1	0,03	16,42 \pm 0,36	13,7 \pm 15	11,7 \pm 1	2,19
Mn	630,13 \pm 0,72	700	90 \pm 1	0,11	3970,40 \pm 11,97	4327 \pm 20	92 \pm 2	0,30
Fe	2,58 \pm 0,04	2,80*	92 \pm 2	6,67	8,07 \pm 1,15	(3,92)	83 \pm 1	14,25
Al	-	n.i	-	-	6,12 \pm 0,10	6,0 \pm 0,2	102	1,08

n.i = não informado

Os resultados obtidos na concordância e no desvio do padrão relativo, para os teores totais dos metais estão reportados na Tabela 9; esses valores apresentam uma boa concordância, uma vez que estão no intervalo de 80 a 120%, garantindo a eficiência do método de extração. Os resultados variaram entre 80% (Cu) a 107% (Ni) para o MR e 83% (Fe e Cu) a 118% (Pb) para o MRC (Tabela 9). Em um trabalho realizado por Reis (2010) no rio Japaratuba com metodologia semelhante ao do presente estudo, foram obtidos resultados similares, garantindo a eficiência dos métodos de extração e, consequentemente, a exatidão dos resultados [17].

A precisão foi avaliada pela percentagem do desvio padrão relativo (%RSD); os valores obtidos pelos percentuais dos RSD encontrados variaram entre 0,03% (Zn) e 8,55% (Pb) para MR e para MRC entre 0,30% (Mn) e 14,25% (Fe). Esses valores são satisfatórios para a análise de sedimentos, que permitem análises com dados de %RSD < 20%, conforme representado na Tabela 9 [57,76-78, 80].

Tabela 10 - Resultado da análise do MR de sedimento de lago (LKSD 1/CCNRP/Canadá) (Média \pm desvio padrão, n=3), concordância (%C_{MR}) e desvio padrão relativo (RSD) para a determinação dos teores parciais dos metais

Metais	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$)	%C _{MR}	%RSD
Cr	9,5 \pm 0,60	n.i	—	4,21
Cu	40,8 \pm 1,10	44,00	93 \pm 10	0,37
Pb	89,3 \pm 0,50	83,00	107 \pm 20	0,49
Ni	12,4 \pm 0,30	12,00	103 \pm 20	0,92
Zn	328,0 \pm 14	335	98 \pm 10	0,21

n.i = não informado

Analisando a Tabela 10 nota-se que as concordâncias do MR variaram entre 93 % (Cu) e 107 % (Pb), esses valores são considerados satisfatórios, pois estão no intervalo de 80% a 120% [4, 33, 40, 57]. Estudo semelhante realizado por Zhang *et al.* (2015), obtiveram valores de concordância entre 80 % (Cu) e 104% (Pb); esses valores são similares aos do presente estudo, garantindo portanto, a eficiência do método analítico. A %RSD do referido trabalho variou

entre 0,21% (Zn) e 4,21% (Cr). Esses valores são aceitáveis para a análise de sedimentos, uma vez que são menores que 20 % do desvio padrão relativo [76-80].

4.2 Distribuição dos teores totais dos metais e do carbono orgânico

As médias dos teores totais de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe, Al e C.O nas amostras de sedimento da BHRJ estão distribuídas na Tabela 11.

Para extração total dos referidos elementos, foi empregado a digestão ácida, utilizando a mistura de HNO_3 (65%) + HCl (37%) + HF (48%). Os resultados da extração representaram os teores totais de metais que foram obtidos por meio da mistura supracitada, a qual possibilita extrair todo o analito na matriz dos sedimentos [34, 40, 57]. Os teores de C. O foram obtidos pela diferença do valor total de carbono, antes e depois da calcinação do sedimento a 550 °C, usando um analisador elementar.

Os teores totais médios dos metais variaram entre: 11,43 a 57,22 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Cr); 5,27 a 33,73 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Cu); 9,44 a 56,44 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Ni); 17,19 a 37,51 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Pb); 14,41 a 85,93 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Zn); 46,16 a 220,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Mn); 3,61 a 7,89 % (Fe); 1,05 a 7,87 % (Al). Assim, destacam-se os menores teores nos pontos P_1 e P_2 e as maiores concentrações de metais ocorreram nos pontos P_5 , P_6 , P_{15} e P_{18} (Tabela 11).

As percentagens do C.O variaram entre 0,13 e 070 % com menor concentração para o ponto P_8 e maior teor média para o ponto P_{20} , conforme representado na Tabela 11. Os valores obtidos de C.O podem auxiliar na compreensão da origem das fontes de enriquecimento em sedimentos. Em trabalhos realizados na região sergipana nos rios Poxim e Sergipe observaram-se resultados semelhantes ao presente estudo [33, 78].

Tabela 11 - Médias dos teores totais dos metais e C.O nos sedimentos da bacia do rio Japaratuba (média± desvio padrão, n=3)

Pontos de coleta	Cr µg g ⁻¹	Cu µg g ⁻¹	Ni µg g ⁻¹	Pb µg g ⁻¹	Zn µg g ⁻¹	Mn µg g ⁻¹	Fe %	Al %	C.O %
P ₁	41,73±3,11	6,97±0,31	9,44±1,69	18,95±1,87	22,59±0,79	166,26±3,7	6,89±0,19	6,75±0,13	0,44±0,01
P ₂	11,43±0,49	6,51±0,17	16,22±0,59	17,19±1,01	20,94±0,28	65,28±6,31	4,50±0,15	2,33±0,03	0,52±0,02
P ₃	24,28±0,08	5,27±0,14	17,69±0,32	21,28±0,48	32,49±0,54	82,72±4,53	3,61±0,14	2,71±0,20	0,47±0,00
P ₄	21,72±0,35	7,56±0,25	20,34±0,32	20,72±0,63	21,87±1,50	149,4±11,7	6,31±0,17	3,46±0,20	0,53±0,01
P ₅	48,03±2,30	23,20±0,63	42,59±1,14	26,03±0,71	67,06±1,92	62,60±6,58	7,89±0,11	7,87±0,07	0,52±0,05
P ₆	38,28±0,45	24,83±1,08	39,64±0,86	26,72±0,01	57,86±2,32	91,44±4,00	7,67±0,16	3,81±0,95	0,53±0,06
P ₇	24,89±0,13	10,55±0,54	24,12±0,97	26,07±0,22	25,35±0,92	162,13±3,0	6,97±0,03	3,58±0,21	0,56±0,07
P ₈	47,85±0,64	14,93±0,19	40,51±0,49	31,39±0,70	47,98±0,37	177,07±0,9	7,57±0,11	7,52±0,37	0,70±0,07
P ₉	24,00±1,46	8,04±0,48	21,31±0,71	25,75±0,71	20,00±1,38	157,5±11,7	6,15±0,65	4,37±0,28	0,68±0,03
P ₁₀	23,34±0,15	11,53±0,92	23,48±0,58	30,44±1,01	37,63±3,11	46,16±0,45	6,98±0,29	1,91±0,83	0,40±0,03
P ₁₁	39,43±1,89	21,42±0,90	45,45±0,33	27,93±0,23	43,60±0,28	159,3±10,4	7,20±0,89	3,51±0,18	0,62±0,06
P ₁₂	40,40±1,21	12,57±0,59	34,54±0,04	33,54±0,54	43,49±3,96	53,84±3,30	7,19±0,53	5,46±0,22	0,52±0,13
P ₁₃	34,50±0,99	10,74±0,62	19,57±0,89	30,20±0,83	23,00±1,44	64,48±1,91	7,50±0,12	1,71±0,04	0,69±0,11
P ₁₄	19,24±0,07	7,10±0,54	21,29±0,05	30,83±0,00	20,37±2,86	220,24±4,71	4,90±0,38	1,05±0,36	0,61±0,30
P ₁₅	39,16±0,56	19,11±0,22	42,51±0,23	31,31±0,01	68,90±1,07	166,89±2,1	7,35±0,38	7,61±1,10	0,30±0,06
P ₁₆	50,05±0,00	11,65±0,74	33,24±0,10	31,72±0,70	42,68±0,70	139,30±9,9	7,02±0,52	4,48±0,03	0,52±0,04
P ₁₇	36,93±0,62	9,36±0,58	27,89±0,39	32,19±0,84	34,56±1,71	157,64±6,1	5,34±0,43	2,84±0,05	0,19±0,00
P ₁₈	57,22±0,49	33,73±0,89	56,44±0,83	37,51±0,95	85,93±1,02	172,84±4,6	7,69±0,32	4,32±0,8	0,25±0,01
P ₁₉	28,24±0,93	6,06±1,00	24,67±0,70	32,07±0,93	14,41±4,10	179,21±3,7	6,49±0,29	2,33±0,58	0,25±0,01
P ₂₀	40,39±0,51	9,62±0,21	30,08±0,16	31,65±1,02	27,26±0,96	134,67±5,9	7,08±0,11	3,19±0,12	0,13±0,02

Nesse trabalho, os resultados apresentados na Tabela 11, mostram que as concentrações mais altas foram encontradas no ponto P₁₈ com 57,22 µg g⁻¹ para Cr; 33,73 µg g⁻¹ para Cu; 56,44 µg g⁻¹ para Ni; 37,51 µg g⁻¹ para Pb; 85,93 µg g⁻¹ para Zn. O ponto P₁₈ está localizado no município Rosário do Catete/SE mais especificamente no rio Siriri. Do mesmo modo, os pontos P₅, P₆ e P₁₅ apresentaram teores elevados, os quais estão localizados, respectivamente, nos seguintes municípios: Carmópolis, Nossa Senhora das Dores e Rosário do Catete. Sugere-se que essas elevadas concentrações estão associadas às práticas antropogênicas, oriundas das atividades de mineração, cultura da cana-de-açúcar, extração de petróleo, efluentes urbanos e prática de agroindústria. Vale salientar que na extração total é informada a estocagem dos metais e, portanto, não pode ser associada à toxicidade desses elementos [10, 17, 71].

Estudo realizado no rio Neretva, na Bósnia, apresentou teores de metais de 6,58% (Al), 3,56% (Fe); 7,42 µg g⁻¹ (Mn); 84,4 µg g⁻¹ (Ni); 15,9 µg g⁻¹ (Co); 141 µg g⁻¹ (Zn); 37,9 µg g⁻¹ (Pb). Os autores atribuíram esses valores a práticas agrícolas nas proximidades do rio Neretva. Comparando-se com o presente estudo, tais valores são superiores, ocasionado possivelmente pelo grande aporte lançado no corpo d'água [11]. Em outro estudo, no rio Uberabinha-MG, foram obtidos valores de 64,85 µg g⁻¹ para Cu; 107,40 µg g⁻¹ para Pb; 64,33 µg g⁻¹ para Co; 101,11 µg g⁻¹ para Zn. Essas concentrações são maiores que as do presente estudo e estão associadas ao descarte de efluentes provenientes de áreas urbanas, atividades industriais e agrícolas, com intensivo uso de fertilizantes e agrotóxicos, e práticas de mineração [61]. É oportuno destacar que vários trabalhos apontam que as ações antrópicas interferem diretamente no ambiente aquático [4, 17, 33, 40, 51].

Em contrapartida, percebe-se na Tabela 11 uma redução gradativa nas concentrações dos metais encontrados nos pontos P₁ e P₂, os quais estão localizados no município de Pirambu-SE no leito do rio Japaratuba (fz). Esse fato pode estar associado ao processo hidrodinâmico, o qual influencia na sedimentação do estuário pelos movimentos das correntes d'água (fz do rio e marés), cuja velocidade dos fluxos e refluxos age de maneira determinante na formação das frações finas. Portanto, nestes pontos (estuário) predominam a fração arenosa nos sedimentos, o que não favorece a retenção dos metais nessa

área [17]. Em estudo realizado no rio Bento Gomes, Mato Grosso, os autores associaram a granulometria com os teores relativamente baixos dos metais, devido à baixa superfície de contato das partículas, que diminui a adsorção no mineral [95].

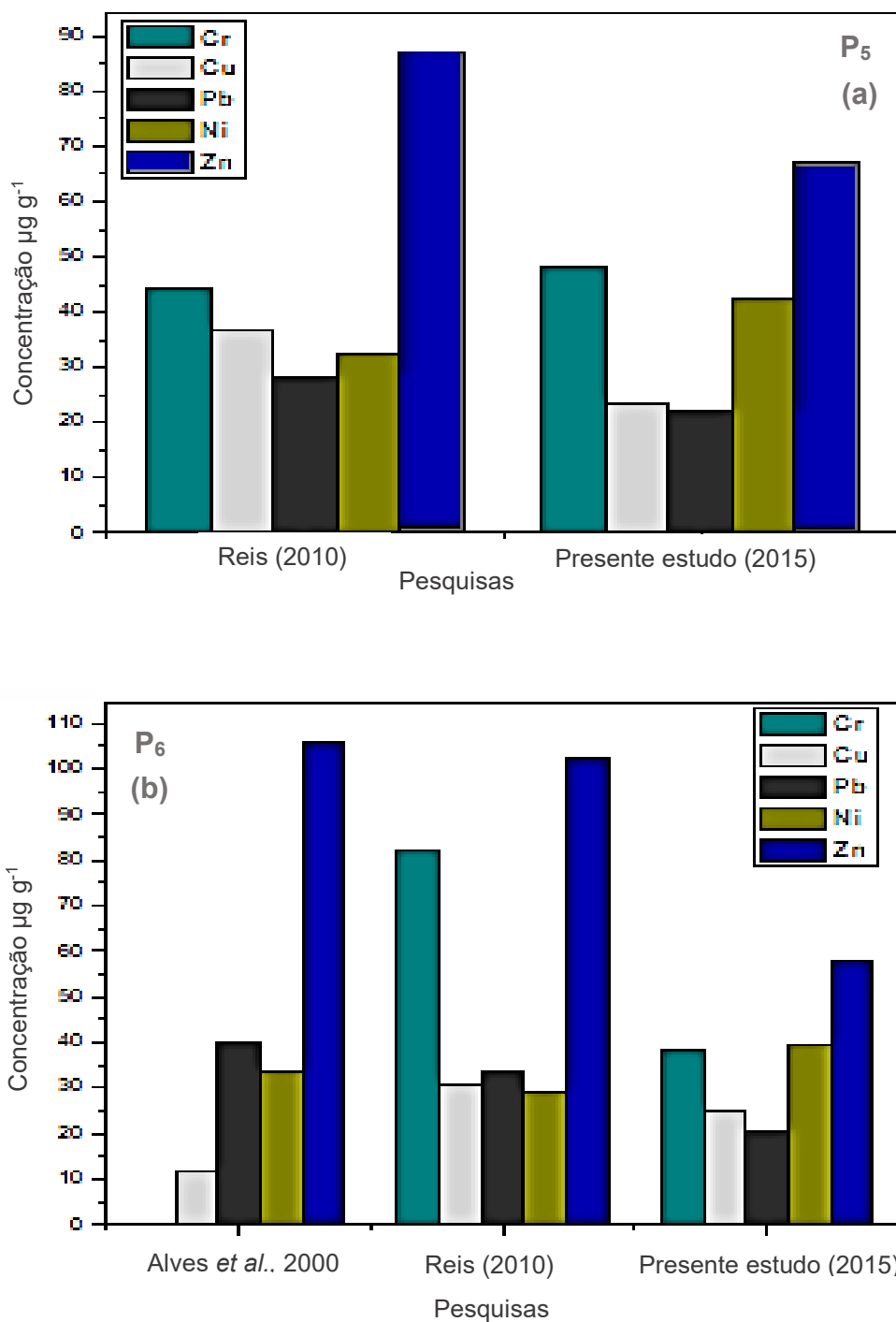
Vale ressaltar que a granulometria é um fator importante na distribuição de metais nos ambientes aquáticos. Os sedimentos arenosos tendem a apresentar teores de metais relativamente mais baixos, devido ao elevado tamanho das partículas que ocasiona uma diminuição na adsorção dos metais na coluna d'água [78, 95].

4.2.1 Comparação do presente trabalho com outros estudos realizados no rio Japaratuba

Na coleta realizada ao longo da bacia do rio Japaratuba, em trecho que compreende o município de Carmópolis, dentre os vinte pontos analisados, dois pontos se assemelham a um estudo realizado por Alves *et al.*, 2000, que quantificaram os teores totais dos elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e Co, em amostras de sedimentos. Do mesmo modo, em relação à outra pesquisa desenvolvida por Reis (2010), foram determinadas as concentrações de Cu, Cd, Zn, Pb, Ni, Mn, Co, Ba, V, Cr, Al e Fe em sedimentos [17, 71].

Nas Figuras 8a e 8b encontram-se os teores totais dos metais nos estudos realizados em 2000, 2010 e no presente trabalho para os pontos P₅ e P₆. Esses pontos estão localizados em região próxima ao aporte de efluentes urbanos e agroindustriais irregulares. Na Figura 8a, no ponto P₅, comparando com o estudo de Reis (2010), verifica-se que ocorreu uma diminuição nas concentrações de 36,77 para 23,20 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu; de 28,25 para 21,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb e de 87,18 para 67,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn; enquanto houve um aumento nos teores de 44,17 para 48,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr e de 32,47 para 42,59 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni. Vale destacar que nesse ponto não houve coleta para o trabalho de Alves *et al.*, 2000. Comportamento semelhante foi observado na Figura 8b, no ponto P₆, onde os teores variaram entre: 82,36 e 38,28 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr; 41,93 e 24,83 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu; 39,92 e 20,28 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb; 105,09 e 57,86 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn, enquanto que houve um acréscimo de 29,15 para 39,64 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni.

Figura 8 Comparativos entre pesquisas realizadas na área de estudo e o presente trabalho



Observando a Figura 8a e 8b, percebe-se que no ponto P₅, há um decréscimo nas concentrações de Cu, Pb e Zn, sugerindo a ocorrência do processo de lixiviamento no corpo hídrico. Do mesmo modo, no ponto P₆, ocorre a

diminuição dos teores para Cr, Cu, Pb e Zn. Segundo Reis (2010), esse fato se explica por não haver mais a liberação de água produzida nesse sistema hídrico, originária da extração de petróleo na região. Em consequência disso, houve uma diminuição nos teores dos metais no ambiente, devido ao processo de lixiviamento desses no fundo do corpo hídrico. Segundo o autor, houve uma redução dos teores dos metais nos sedimentos, quando comparado com o trabalho de Alves *et al.*, 2000 [17, 69].

Em contrapartida, os teores de Cr e Ni do trabalho de Reis (2010), foram menores que as concentrações da pesquisa em tela no ponto P₅. No ponto P₆, com relação às concentrações de Cr, houve redução no estudo Reis (2010) frente ao presente trabalho. Vale ressaltar que não houve análise de Cr para trabalho de Alves *et al.*, 2000. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva *et al.*, 2012, no rio Sergipe, onde foram observadas altas concentrações de Ni. Os autores associam esse fato a constantes emissões de esgotos urbanos e industriais [34]. Em outro estudo, no rio Uberabinha-MG, obtiveram-se valores maiores para Cr. Os autores atribuíram a atividades industriais, práticas agrícolas e atividades de cerâmicas [60]. Garcia-Orellana *et al.*, 2011, em estudo no Porto de Maó (Minorca, Espanha), observaram que o aumento de Cr e Ni, entre outros metais, está relacionado com os despejos de efluentes urbanos [69].

Vale destacar que no final da década de 90 marca o que deve ser analisado como uma nova fase da economia sergipana com uma diversificação do setor industrial. Instalaram-se novos tipos de indústrias, principalmente no setor de alimentos, bebidas, irrigação e agroindústria. Por exemplo, na região de Carmópolis, há uma fábrica de produtos de agroindústria, localizada na área do ponto P₆; além disso, existe o desmatamento da mata ciliar na margem ribeirinha e na nascente da BRHJ [17]. Logo, os elevados teores de Ni nos pontos P₅ e P₆ e Cr no ponto P₅ podem estar associados aos resíduos urbanos e agroindustriais.

4.3 Análise de correlação

Para identificar os fatores que controlam a lixiviação dos metais nos sedimentos da BHRJ, realizou-se a correlação linear entre os parâmetros estudados, utilizando as informações oriundas da Tabela 11. Na Tabela 12 está apresentada a matriz de correlação de *Sperman* entre as concentrações dos metais e o C. O. A análise da regressão linear forneceu informações referentes à similaridade de fontes naturais e/ou antropogênicas dos metais estudados. Esse comportamento ambiental dos elementos tem uma significância indicada por valores de coeficientes de correlação maior que 0,60 para um nível de confiança de 95% [67].

Tabela 12 - Matriz de correlação de *Sperman* entre as concentrações dos metais e C.O nos sedimentos da BHRJ (nível de confiança a 95%, n=20 e p<0,05)

Metais	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Al	C.O
Cr	1,00								
Cu	0,68	1,00							
Ni	0,72	0,90	1,00						
Pb	0,53	0,40	0,60	1,00					
Zn	0,73	0,93	0,89	0,51	1,00				
Mn	0,11	-0,02	0,11	0,20	-0,04	1,00			
Fe	0,69	0,64	0,62	0,43	0,60	-0,03	1,00		
Al	0,62	0,40	0,43	0,17	0,56	0,06	0,52	1,00	
C.O	-0,20	-0,07	-0,15	-0,23	-0,18	-0,12	0,02	0,05	1,00

Valores em negrito indicam correlações significativas.

Analisando a Tabela 12, a correlação do Fe com os outros metais mostrou-se significativa, uma vez que $r \geq 0,60$ para os pares Fe-Cr, Fe-Cu, Fe-Ni e Fe-Zn. Houve também a correlação significativa entre os elementos Cr-Cu, Cr-Ni, Cr-Zn, Cu-Ni, Cu-Zn, Ni-Pb e Ni-Zn ($0,60 \leq r \leq 0,93$).

Por outro lado, o Al apresentou apenas correlação significativa com Cr ($r=0,62$); também não houve correlação significativa entre os metais com o C. O ($r \leq 0,05$), indicando nenhuma ou fraca associação desses metais com a matéria

orgânica (Tabela 12). Vale ressaltar que o carbono orgânico é um carreador menos efetivo em sedimentos não marinhos que os carreadores inorgânicos como argila e óxidos metálicos [4, 33]. Isto pode justificar os valores baixos de coeficientes de correlação encontrados entre os metais e o C. O.

Portanto, com exceção de Mn e Pb, há uma associação significativa entre Fe e os elementos Cr, Cu, Pb, Ni e Zn (Tabela 12). Sendo assim, essa significativa correlação confirma que o Fe é o principal carreador responsável pelo controle da distribuição dos metais nos sedimentos da BHRJ.

Resultados semelhantes foram obtidos em estudo realizado nos sedimentos rio Yamuna, Índia, em que se encontrou uma forte correlação entre os metais Zn, Ni, Cd, Pb e Fe [3]. Em outro trabalho, realizado no rio Bento Gomes, Poconé - MT, obtiveram-se valores de correlação significativa entre Fe e os metais Cr, Ni, Cu e Zn nos sedimentos [60]. Reforçando a discussão anterior, em outra pesquisa, no rio Sergipe, o Fe apresentou uma correlação significativa com os metais Co, Cu, Cr, Ni e Zn e uma fraca correlação com o C.O nos sedimentos [4,33].

Tais pesquisas se assemelham com o trabalho em tela, tendo o Fe como o principal elemento carreador dos metais nos sedimentos, uma vez que a precipitação de óxidos/hidróxido de ferro está associada com o transporte e a disponibilidade de metais, que influenciam as trocas na interface nos sedimentos [4, 33, 71].

4.3.1 Normalização geoquímica

Normalização geoquímica consiste em estabelecer correlação matemática entre as concentrações de metais e o teor de um elemento de referência [17]. Conforme na literatura, os metais mais empregados como elementos normalizadores são lítio, alumínio e o ferro, sendo esse último o quarto elemento com maior abundância na crosta terrestre [4, 51, 81]. Então, foram determinados e comparados os valores dos coeficientes de determinação (r^2) e dos níveis de

significância (p), realizando a regressão linear entre cada metal traço e o Al e o Fe [4, 33, 57], conforme representado na Tabela 13.

Tabela 13 - Coeficiente de determinação (r^2) e o nível de significância (p) das regressões lineares das concentrações dos metais Al e Fe nos sedimentos superficiais da bacia do rio Japaratuba (n=20)

		Metal					
Metal	Parâmetros	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	r^2	0,38	0,16	0,00	0,19	0,03	0,32
	P	0,0007	0,07	0,0002	0,004	0,00	0,10
Fe	r^2	0,48	0,41	0,00	0,39	0,18	0,37
	P	0,30	0,08	0,06	0,32	0,05	0,16

Observando a Tabela 13, verifica-se que os melhores valores de r^2 ocorreram em geral entre o ferro e os metais traço estudados, o que motivou escolher o ferro como elemento normalizador. Os maiores valores de r^2 refletem a aptidão desse elemento para melhor explicar as variações naturais nos teores dos metais. Enquanto a baixa significância para Mn e Pb está associado a outros substratos geoquímicos. Resultados similares foram encontrados em um estudo no rio Anllóns, Espanha, justificando que esse comportamento está associado aos substratos geoquímicos e, por isso, não é possível responder todas as variações naturais do sedimento [86].

Portanto, no presente estudo, nota-se na Tabela 12 que os coeficientes correlação significativa entre os metais avaliados ficaram na faixa de $0,60 \leq r \leq 0,93$, apresentando as evidências de fontes de origem naturais ou antropogênicas semelhantes. Sobre o mesmo ponto de vista, os valores obtidos do coeficiente de determinação revelaram o Fe como sendo o normalizador geoquímico na região de estudo.

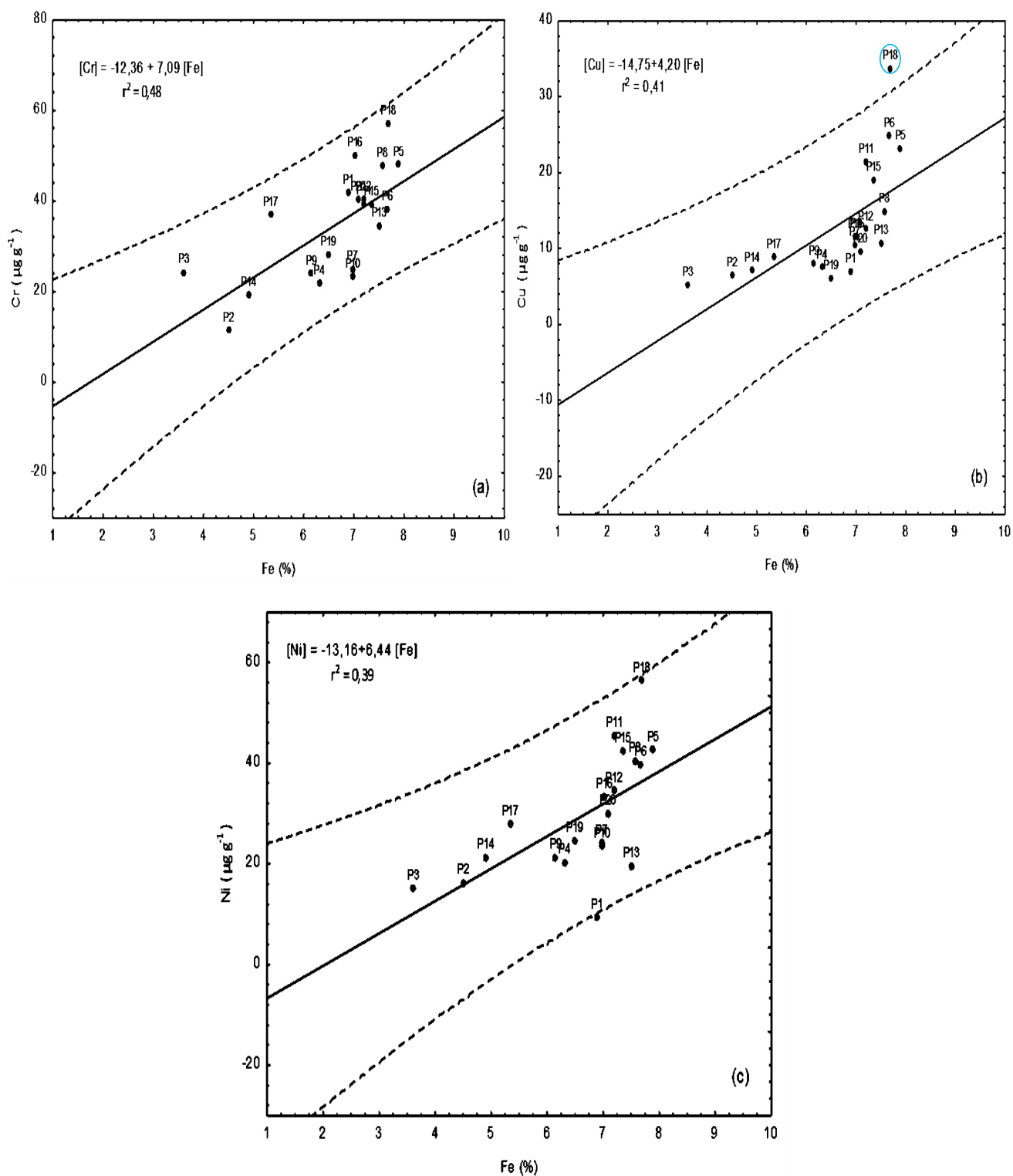
Nas Figuras 9 e 10, são apresentados os gráficos de regressão linear entre os elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn e o Fe. A regressão linear foi calculada a partir dos valores das concentrações dos metais da matriz de sedimento. Nesses

gráficos, a linha sólida representa a regressão linear e as linhas tracejadas indicam o intervalo de 95% de confiança. Todavia, os pontos de amostragem que ficaram dentro do intervalo de confiança podem ser caracterizados como sendo de concentração natural; enquanto que os pontos de amostragens, que ficaram fora do intervalo de confiança, podem ter sofrido ação antropogênica, e por isso são considerados de sedimentos enriquecidos [4,17].

Verifica-se, nas Figuras 9 e 10, que todos os pontos de coleta de sedimentos superficiais da BHRJ, encontram-se no limite de confiança ao nível de 95%, com leve alteração para Cu e Zn no ponto P₁₈ [4,51,57]. Sugere-se que haja um enriquecimento desses metais por ações antrópicas, em decorrência do cultivo da cana-de-açúcar e do despejo de efluentes irregulares urbanos e industriais, no rio Siriri, município de Rosário do Catete [17,18, 68,69]. Trabalhos similares realizados no rio Bento Gomes, Mato Grosso, e nos rios Sergipe e Poxim, Sergipe, mostraram que em regiões onde se recebem esses tipos de efluentes há a predominância de enriquecimentos de elementos metálicos nos sedimentos [4,33,60].

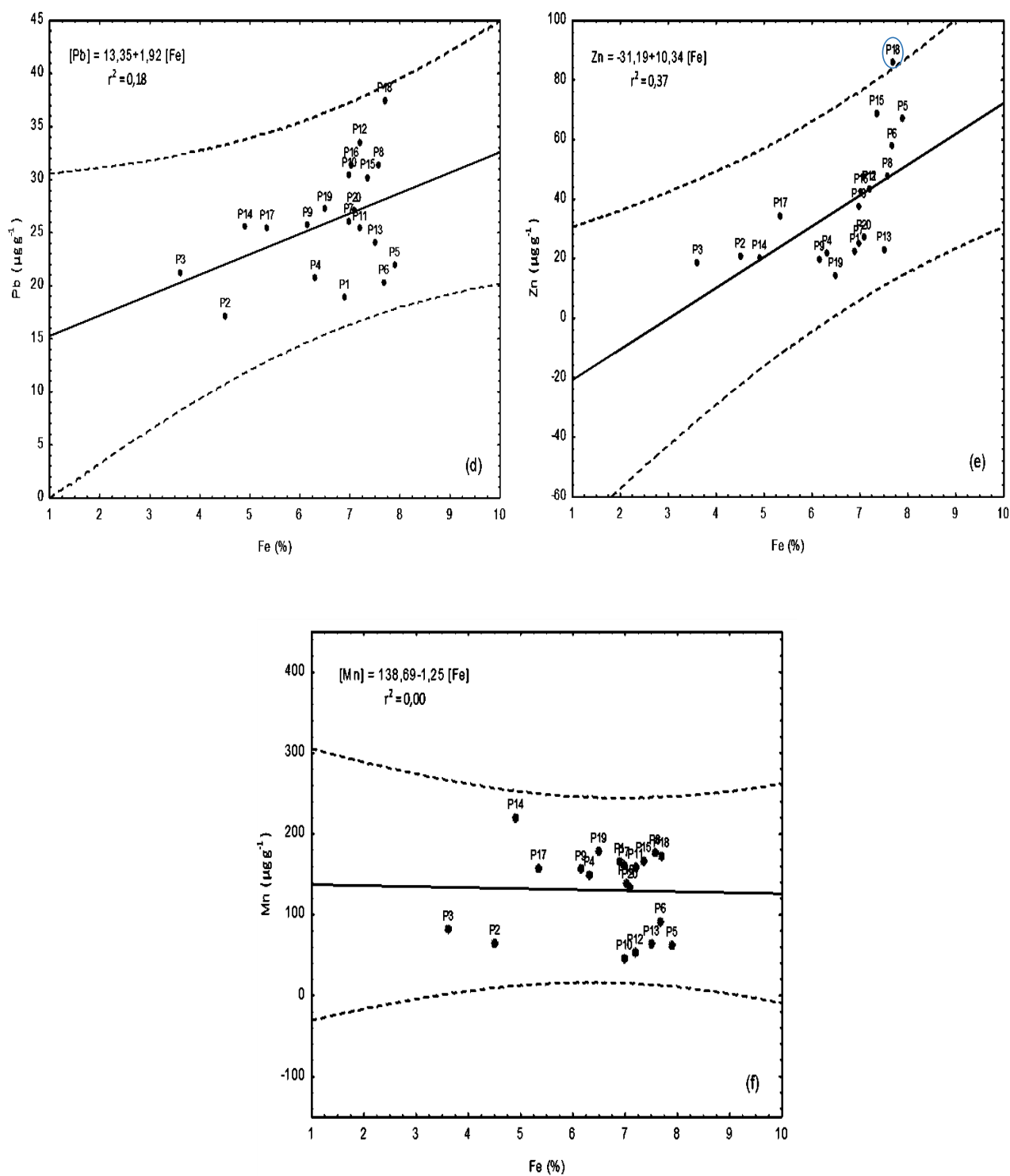
Nesse sentido, utilizaram-se as técnicas geoquímicas: fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (I_{geo}) apenas no ponto P₁₈, onde os teores dos metais Cu e Zn excederam a linha máxima de confiança ao nível de 95% [77, 80, 81].

Figura 9 - Análise de regressão linear entre os teores dos metais: (a) Cr:Fe (b) Cu:Fe (c) Ni:Fe, nos sedimentos coletados na BHRJ



Observação: a linha sólida representa a regressão linear; as linhas tracejadas definem o limite de confiança ao nível de 95%.

Figura 10 - Análise de regressão linear entre os teores dos metais: (d) Pb: Fe (e) Zn: Fe (f) Mn: Fe, nos sedimentos coletados na BHRJ



Observação: a linha sólida representa a regressão linear; a linha tracejada define o limite de confiança ao nível de 95%.

4.3.2 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) é uma avaliação comumente utilizada para diferenciar os elementos oriundos de atividades humanas e os provenientes de ação natural. Sua determinação é obtida por meio da Equação a seguir: $FE = (M_i / M_{norm})_{amostra} / (M_i / M_{norm})_{background}$, e quanto maior o valor de FE, mais elevado será o grau de poluição oriunda da ação humana [4,17].

Os valores de FE foram interpretados, conforme utilizado por Passos *et al.*, 2010 [40], Silva *et al.*, 2012 [4], e Syrus *et al.*, 2018: o $FE < 1$ indica ausência de contaminação; $1 \leq FE \leq 3$ indica possível contaminação; $3 \leq FE \leq 5$ indica contaminação moderada; $5 \leq FE \leq 10$ indica contaminação moderada grave; $10 \leq FE \leq 25$ indica contaminação grave; $25 \leq FE \leq 50$ indica contaminação muito grave e $FE > 50$ indica contaminação extremamente grave [19].

Nesse sentido, calculou-se o valor de comparação (VC) e o fator de enriquecimento (FE) no ponto P₁₈ para os elementos Cu e Zn. Foram encontrados $VC = 1,10$ e $FE = 1,91$ para Cu e $VC = 1,02$ e $FE = 1,77$ para Zn; como $1 \leq FE \leq 3$, sugere um possível enriquecimento por esses metais no leito do rio Siriri, município de Rosário do Catete/SE. É oportuno destacar que nessa região há extração mineral e descarte de efluentes urbanos não tratados [4,19,40,57]. Vale ressaltar que o valor de comparação foi determinado pela linha máxima de intervalo de confiança, enquanto que FE foi determinado pela linha de regressão, ambos utilizando a equação anteriormente citada.

Estudo realizado no rio Urbano, nas Filipinas, utilizou também o FE para elucidar as possíveis fontes de poluição de origem natural e/ou antrópicas para os metais; os resultados mostraram $FE > 3$ para Zn e $FE > 5$ para Cu, indicado enriquecimento moderado e moderadamente grave, respectivamente. Esses valores são maiores que os obtidos no presente estudo, o que pode ser justificado pela grande emissão de aportes residuais no rio Urbano [19]. Em outro estudo realizado no rio Poxim observaram-se os seguintes resultados: $FE > 3$ para Cu e $FE < 2$ para Zn; portanto, os sedimentos são considerados enriquecidos por esses elementos. Os altos teores dos metais foram observados em sedimentos localizados próximos ao descarte de esgotos. Os autores indicaram a possibilidade

de essa região estar moderadamente contaminada [33]. Do mesmo modo, no presente estudo, esses elementos apresentaram teores elevados em regiões que recebem efluentes irregulares e atividades de extração mineral.

4.3.3 Índice de geoacumulação

Utilizou-se o índice de geoacumulação (I_{geo}) para determinar os enriquecimentos e os riscos associados aos metais nos sedimentos. Verifica-se que as correlações, entre os teores dos metais traço e a concentração de ferro, foram satisfatórias e apresentaram as melhores correlações, escolhendo o ferro como elemento normalizador geoquímico. Desde então, vem sendo comumente empregado para avaliar as possíveis contaminações em sedimentos.

No presente estudo, foram realizados os cálculos do I_{geo} , a partir dos resultados dos teores totais das amostras de sedimentos coletadas em vinte pontos da BHRJ, utilizando-se a equação a seguir $I_{geo} = \log_2 C_n / 1,5 C_{Bn}$. O índice de geoacumulação apresenta valores interpretados como: $I_{geo} \leq 0$, praticamente não contaminado; $0 < I_{geo} < 1$, não contaminado; $1 < I_{geo} < 2$, moderadamente contaminado; $2 < I_{geo} < 3$, moderadamente a fortemente contaminado; $3 < I_{geo} < 4$, fortemente contaminado; $4 < I_{geo} < 5$, fortemente a extremamente contaminada; e $I_{geo} > 5$, extremamente contaminada [40, 51, 62, 85].

Portanto, calculou-se o valor do índice de geoacumulação no ponto P₁₈ para os elementos Cu e Zn. Foram encontrados valores de $0 < I_{geo} < 1$, que de acordo com o critério descrito anteriormente considera o ponto de amostragem como moderadamente contaminado pelos metais citados. Os resultados mostraram que nesse ponto, o $I_{geo} = 0,35$ e $I_{geo} = 0,24$ para Cu e Zn, respectivamente. O referido ponto está localizado no rio Siriri, situado no município de Rosário do Catete, área de extração de mineração, cultivo e queimadas da cana-de-açúcar e práticas de agropecuária [4, 17, 36].

Em estudo realizado no rio Xiangjiang, China, foram obtidos valores para o I_{geo} no intervalo de $2 < I_{geo} < 3$. Esses altos valores são justificados pelo elevado número de indústrias na região principalmente de mineração e atividades de

fundição de metais [46]. Dessa forma, acredita-se que esses mesmos fatores contribuíram com os resultados obtidos nos rios Sergipe, Poxim e Sal, porém, em menor proporção, $0 < I_{geo} < 1$. Esse resultado demonstrou que a região estava moderadamente contaminada [33]. Esses valores são similares aos encontrados no ponto P₁₈ do presente trabalho. Na literatura, os autores associaram as maiores concentrações a pontos próximos de efluentes urbanos não tratados [4,17,57]. Em contrapartida, os resultados obtidos nos teores dos metais, na bacia do Ribeirão Piancó, em Goiás, apresentaram $I_{geo} < 0$, indicando que a área não está contaminada. Esses valores são menores que os encontrados nos estudos outrora citados e, basicamente, semelhantes a todos os pontos do presente estudo exceto P₁₈ [32].

Os elevados teores obtidos para Cu e Zn, no ponto P₁₈, provavelmente, estão associados a grande intensidade agrícola com aplicação de agrotóxicos e fertilizantes e atividades de mineração na região ribeirinha. Dessa maneira, uma das explicações plausíveis para acumulação desses elementos é de carreamento de partículas para o leito da BHRJ [32].

Outras ferramentas utilizadas para a avaliação da distribuição dos metais traço, do presente estudo, foram às técnicas quimiométricas: análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)

4.3.4 Análise quimiométrica

Para identificar grupos de elementos com procedimentos semelhantes e o comportamento geral dos dados, foram utilizadas duas técnicas quimiométricas de classificação: a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA). A primeira tem por finalidade explicar a variância de dados muito amplos, reduzindo a base de dados para um número menor. Enquanto a segunda, consiste em utilizar valores para classificar as variáveis de elementos químicos nas amostras de sedimentos de acordo com a similaridade da composição química dos teores dos metais [4, 33, 59].

Durante a utilização das técnicas exploratórias de dados, possibilitou-se analisar vinte pontos de coletas de sedimentos superficiais da BHRJ, envolvendo

variáveis dos teores de oito elementos químicos, sendo eles: Fe, Mn, Al, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn. Foi realizado o autoescalamento nas colunas da matriz de dados, para que a nova variável tivesse média nula e variância unitária, de modo que as influências relativas das diferentes variáveis sobre o modelo fossem independentes das unidades dessas variáveis [7, 54].

Na Tabela 14, estão listados os pesos para as duas primeiras componentes principais, PC1 e PC2. Para avaliação desses parâmetros, foram considerados significativos apenas os valores de peso, em módulo, acima de 0,60, com intervalo de confiança ao nível de 95 %. A PCA reduziu o número das variáveis iniciais, onde as duas primeiras, PC1 e PC2, são suficientes para explicar 72,76% da variância total do conjunto de dados. A PC1 representa 58,84% da variância elucidada e constitui-se, basicamente, dos valores de maiores pesos negativos para Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Al. A PC2, com 13,92% da variância total, apresentou peso positivo para Mn, provocando o deslocamento dos pontos de coleta no sentido positivo da PC2, pois quanto maior esse deslocamento, mais elevado o teor desse metal.

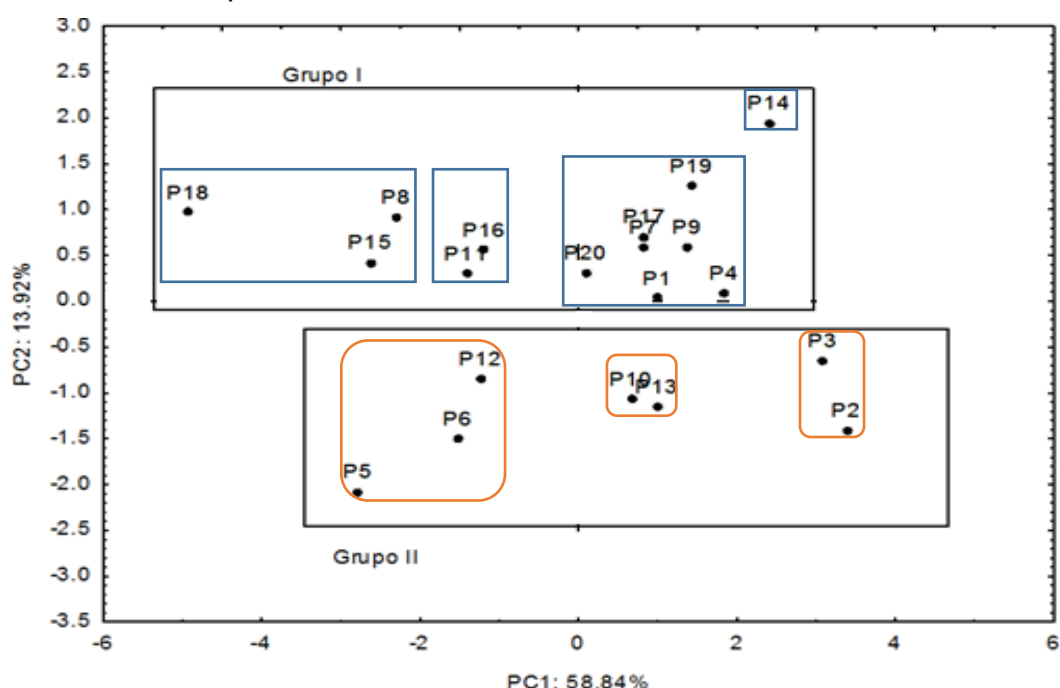
Tabela 14 - Pesos das variáveis extraídas das componentes principais

Variável	PC1	PC2
Cr	-0.87	0.04
Cu	-0.89	-0.15
Ni	-0.92	0.06
Pb	-0.62	0.42
Zn	-0.93	-0.14
Mn	-0.07	0.92
Fe	-0.78	-0.12
Al	-0.63	-0.11
Variância total (%)	58,84	13,92
Variância cumulativa (%)	—	72,76

Na Figura 11 está representado o gráfico de escores de PC1 x PC2 para a concentração total dos metais nos sedimentos da BHRJ. Observando a figura, percebe-se que a PCA separou distintamente os pontos de coletas em dois grupos.

O Grupo I é constituído por um maior número de pontos de coleta: (P₁, P₄, P₇ - P₉, P₁₁, P₁₄ - P₂₀), sendo influenciado pelo Mn na PC2. Em contrapartida, o Grupo II (P₂, P₃, P₅, P₆, P₁₀, P₁₂ e P₁₃) está distribuído na região com escores negativos, indicando a não influência do Mn nessas amostras; sendo, portanto, influenciados pelos metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com escores negativos > 0,60 da PC1.

Figura 11- Escores das duas primeiras componentes para o teor total dos metais nos sedimentos superficiais da BHRJ



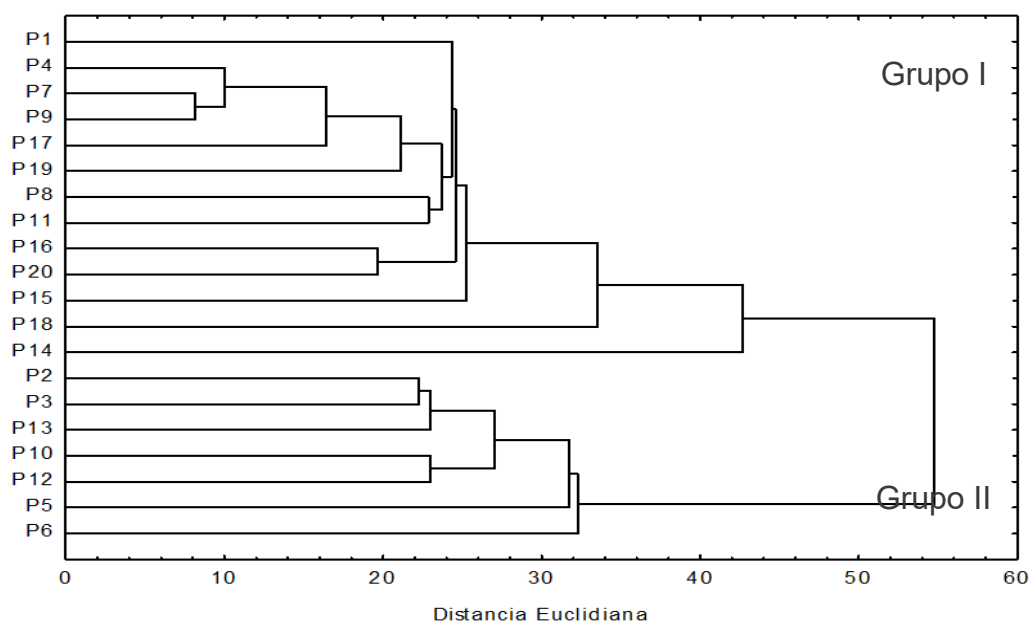
Analisando a Tabela 14 e Figura 11, no Grupo I em geral foram encontradas as menores concentrações de metais, sugerindo que não houve interferências significativas do homem, exceto para os pontos P₁₅ e P₁₈, que estão inseridos em uma área de lançamento de efluentes urbanos e indústrias, como também, cultura da cana-de-açúcar e criação bovina. Enquanto que, os pontos P₁₁ e P₁₆ são característicos de nascentes [4,59].

Ainda verificando a Tabela 14 e a Figura 11, no Grupo II, nota-se que os pontos P₁₀ e P₁₃, não ou pouco, sofrem ação antrópica, e os pontos P₂ e P₃ apresentam características de região estuarina. Os pontos P₅, P₆ e P₁₂ estão localizados na região das principais indústrias do estado de Sergipe. Além disso, há o cultivo de cana-de-açúcar e outras atividades agrícolas.

Também utilizou-se a análise de agrupamento hierárquico, a qual é uma técnica bastante utilizada em estudos ambientais, que possibilita a visualização de dados multidimensionais em duas ou mais dimensões, e ainda auxilia na determinação de grupos de elementos ou amostras com aspectos similares [4, 22, 36, 87].

O gráfico gerado a partir da HCA é chamado dendograma, onde os ramos verticais correspondem às variáveis (teores dos metais determinados em cada ponto de coleta), e os números na base da figura indicam o índice de dissimilaridade, em uma escala que vai de 0 (identidade) a 60 (máxima dissimilaridade entre essas variáveis). A Figura 12 mostra a representação gráfica da HCA para os grupos formados pela dissimilaridade entre os teores dos metais normalizados nos sedimentos coletados na BHRJ.

Figura 12 Dendograma da análise de agrupamento hierárquico para os grupos formados pela dissimilaridade entre os teores dos metais normalizados dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Japaratuba



A matriz de sedimentos foi hierarquicamente agrupada com base nos teores dos elementos normalizados. Os conjuntos foram gerados utilizando o método de Ward, que é baseado na mudança de variação entre grupos e dentro dos grupos que estão sendo constituídos em cada passo de agrupamentos [50].

As amostras analisadas têm como principal característica a semelhança, que pode ser evidenciada pela formação de apenas dois grupos e as pequenas distâncias observadas no dendograma (Figura 12). O primeiro grupo é formado pelos pontos de coleta P₁, P₄, P₇, P₈, P₉, P₁₁, P₁₄ - P₂₀. O segundo grupo é composto pelos pontos de maiores teores, sendo eles: P₂, P₃, P₅, P₆, P₁₀, P₁₂ e P₁₃. Essas formações vêm corroborar com as observações levantadas na PCA. Resultados similar foram encontrados por Silva *et al.*, 2012, no rio Sergipe; por Garcia *et al.*, 2009 rio Poxim; por Santos *et al.*, 2012, no rio Pianço Anápolis-GO e por Syrus *et al.*, 2018, no rio Mangonbangon, nas Filipinas [4, 33, 32].

4.5 Distribuição da concentração parcial dos metais traço e avaliação da possibilidade de toxicidade dos sedimentos

Na matriz de sedimentos, os teores dos elementos químicos são obtidos mediante a variação da deposição dos metais no fundo nos corpos hídricos. Os metais são originários das fontes naturais e/ou antrópicas, destacando-se o tamanho das partículas, incluindo a presença da matéria orgânica, biológica e inorgânica, [54, 68]. Vale destacar que as extrações parciais têm por finalidade avaliar a distribuição e a possível toxicidade dos metais no ambiente aquático [11, 60].

A partir das concentrações dos metais traço, os resultados encontrados na análise foram obtidos com base na média no desvio padrão e nos valores mínimos e máximos das concentrações expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, os quais estão apresentados na Tabela 15. O teor médio dos elementos estudados possui uma variação de: Cr 0,65 a 24,64 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cu 3,91 a 30,75 $\mu\text{g g}^{-1}$; Pb 12,67 a 31,46 $\mu\text{g g}^{-1}$; Ni 5,40 a 30,09 $\mu\text{g g}^{-1}$; Zn 6,04 a 64,54 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 15 - Médias das concentrações parciais dos metais nos sedimentos superficiais coletados na BHRJ (média± desvio padrão, n=3) e VGQS

Pontos de coleta	Cr µg g ⁻¹	Cu µg g ⁻¹	Pb µg g ⁻¹	Ni µg g ⁻¹	Zn µg g ⁻¹
P ₁	11,77±0,23	4,45±0,24	13,22±1,07	5,41±0,20	9,32±0,35
P ₂	0,65±0,19	5,15±0,09	12,67±0,51	5,68±0,62	8,43±0,52
P ₃	4,60±0,49	3,91±0,35	17,13±0,79	15,07±0,19	18,69±1,35
P ₄	5,32±0,35	5,34±0,19	19,98±1,07	7,14±0,37	11,34±1,41
P ₅	24,64±0,69	19,26±0,64	21,93±0,74	18,48±0,22	56,06±1,64
P ₆	22,99±0,93	21,80±0,59	20,28±0,30	20,61±0,35	47,83±2,11
P ₇	9,33±0,26	6,77±0,12	24,92±0,64	8,59±0,20	15,93±2,96
P ₈	18,58±0,02	11,93±0,76	25,29±0,25	6,55±0,43	11,72±2,61
P ₉	6,23±0,13	4,61±0,14	25,56±1,08	6,84±0,21	14,90±1,58
P ₁₀	7,21±0,33	4,77±0,15	27,12±0,61	9,49±0,18	15,89±0,18
P ₁₁	15,58±0,44	9,84±0,60	25,40±0,06	15,36±0,51	27,23±0,51
P ₁₂	14,30±0,81	8,27±0,97	29,04±0,49	12,72±1,18	19,38±0,23
P ₁₃	21,96±0,52	8,81±0,22	24,04±0,81	5,40±0,18	12,94±0,93
P ₁₄	4,10±0,30	5,67±0,14	25,58±0,31	8,06±0,19	9,29±0,92
P ₁₅	17,43±0,74	14,67±0,24	30,21±1,03	22,11±0,05	48,84±1,19
P ₁₆	12,21±0,23	8,99±0,14	31,38±0,22	15,27±0,41	29,25±1,66
P ₁₇	15,98±0,02	8,88±0,12	25,46±0,32	10,18±0,12	24,68±1,42
P ₁₈	21,75±1,15	30,75±0,77	31,46±0,73	30,09±1,07	64,54±1,93
P ₁₉	8,40±0,33	5,62±0,12	27,23±0,40	8,10±0,25	9,96±0,67
P ₂₀	12,65±0,10	8,37±0,08	27,12±2,05	7,44±0,13	6,04±0,27
M _{in} -M _{ax}	0,65-24,64	3,91-30,75	12,67-32,19	5,40-30,09	6,04-64,54
TEL	37,3	35,3	35	18	123
PEL	90	197	91,3	36	315
TEC	43,34	31,6	35,8	22,7	121
PEC	111	149	128	48,6	458

De modo geral, observa-se que as determinações indicaram menores teores de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn para os pontos P₁, P₂, P₃ e P₄, localizados nos municípios de Pirambu, na região estuarina, foz do rio Japaratuba (Tabela 15). Estudo semelhante realizado no rio Cubatão, em Santos, apresentou baixos teores de metais, fato que pode estar ligado aos movimentos das correntes d'água (foz do rio e marés), processos hidrodinâmicos que influenciam a sedimentação no estuário, onde a velocidade dos fluxos e refluxos age de maneira determinante na formação granulométrica. Portanto, nestes pontos (estuário), predomina-se a fração arenosa nos sedimentos, o que não favorece a retenção dos metais nessa área [17, 88].

Em contrapartida, as determinações indicaram concentrações superiores, nos pontos de amostragem localizados nos municípios de Carmópolis (P₅ e P₆), Siriri (P₁₅) e Rosário do Catete (P₁₈) (Tabela 15). Sugere-se que as elevadas concentrações estão associadas às práticas antropogênicas, oriundas das atividades de mineração, cultura da cana-de-açúcar, extração de petróleo, esgoto urbano não tratado e prática de agropecuária. Tendo em vista que na fase lábil os metais estão ligados a íons associados aos carbonatos e, portanto estão mais disponíveis para coluna d'água [17,57,87].

Em estudo realizado no rio Danúbio, na Sérvia, os valores obtidos dos metais Co, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn são superiores ao presente trabalho; os autores atribuem que as elevadas concentrações, especialmente de Cu, Pb e Zn, podem estar associadas às instalações industriais, refinarias de petróleo e fábrica de fertilizantes [89]. Em outro trabalho realizado no rio Cachoeira, na Bahia, foram analisados os metais Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, e Zn; observaram-se altos teores desses metais, principalmente em área recebedora de aportes de origens domésticas, industriais e agrícolas [68]. Segundo Reis (2010), em estudo realizado no rio Japaratuba, região do presente estudo, encontrou os maiores teores para Cu (41,93 µg g⁻¹), Pb (39,92 µg g⁻¹) e Zn (105,90 µg g⁻¹). É oportuno destacar que nessa área localiza-se um descarte de efluente urbano não tratado e produção de fertilizantes [17].

Observando a Tabela 15, nota-se que, de modo geral, o zinco foi o elemento que apresentou a maior concentração, dentre os elementos analisados. Esse resultado se assemelha aos obtidos nos rios Mangla, em Mirpur no Paquistão,

Betari, em São Paulo e no rio Sergipe, em Sergipe, que reportaram altas concentrações de Zn, na fase lábil dos sedimentos. Segundo os autores, os teores de Zn estão associados a efluentes urbanos e atividades de agropecuária. Esse metal é mais facilmente absorvido nas fases de minerais principalmente aos carbonatos nos sedimentos [4, 75, 44].

Ainda nesse contexto e analisando a Tabela 15, observa-se que, de modo geral, o Cr foi o elemento que apresentou a menor concentração dentre os metais analisados. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos realizados no rio Pyeongchang, na Coréia, no rio Uberabinha, em Minas Gerais, e no rio Vaza Barris, em Sergipe, que encontraram menores teores para Cr nos sedimentos [41, 61, 90]. Os baixos teores do elemento indicam que o metal está intrinsecamente ligado aos minerais altamente resistentes e, conseqüentemente, não está potencialmente disponível [91]. Esse fato indica que o cromo se encontra numa forma pouco disponível nas amostras analisadas dentro das estruturas cristalinas dos sedimentos [4, 69, 91].

A Tabela 16 apresenta uma comparação entre o presente estudo e trabalhos da literatura, que empregaram procedimento metodológico similar de extração dos metais nos sedimentos. Nota-se que, as concentrações médias dos metais nos sedimentos do presente estudo são inferiores, quando comparadas com outros estudos realizados no rio Japaratuba [17], rio Vaza Barris [91], rio Poxim [33], rio Sergipe [4] rio Betari [54] bacia do Tarumã-Açu [92], Porto de Moá [93] e rio Bortala [25]. Tais diferenças são atribuídas ao fato do volume de lançamento desses elementos serem mais elevado nesses corpos d'água [36, 72, 73]. Destacando-se o estudo na bacia do Tarumã-Açu, no Amazonas, onde os maiores valores obtidos foram encontrados em locais próximos de aterro sanitários e efluentes irregulares [92].

Em contrapartida, as concentrações médias dos metais no presente estudo foram superiores as encontradas no rio Vaza Barris/SE [91] provavelmente pelo fato desse corpo d'água receber um menor volume de efluentes, quando comparado como o presente estudo.

Tabela 16 - Comparação entre o presente estudo e trabalhos da literatura, com os valores mínimos (Mín) e máximos (Máx) dos teores parciais, expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$

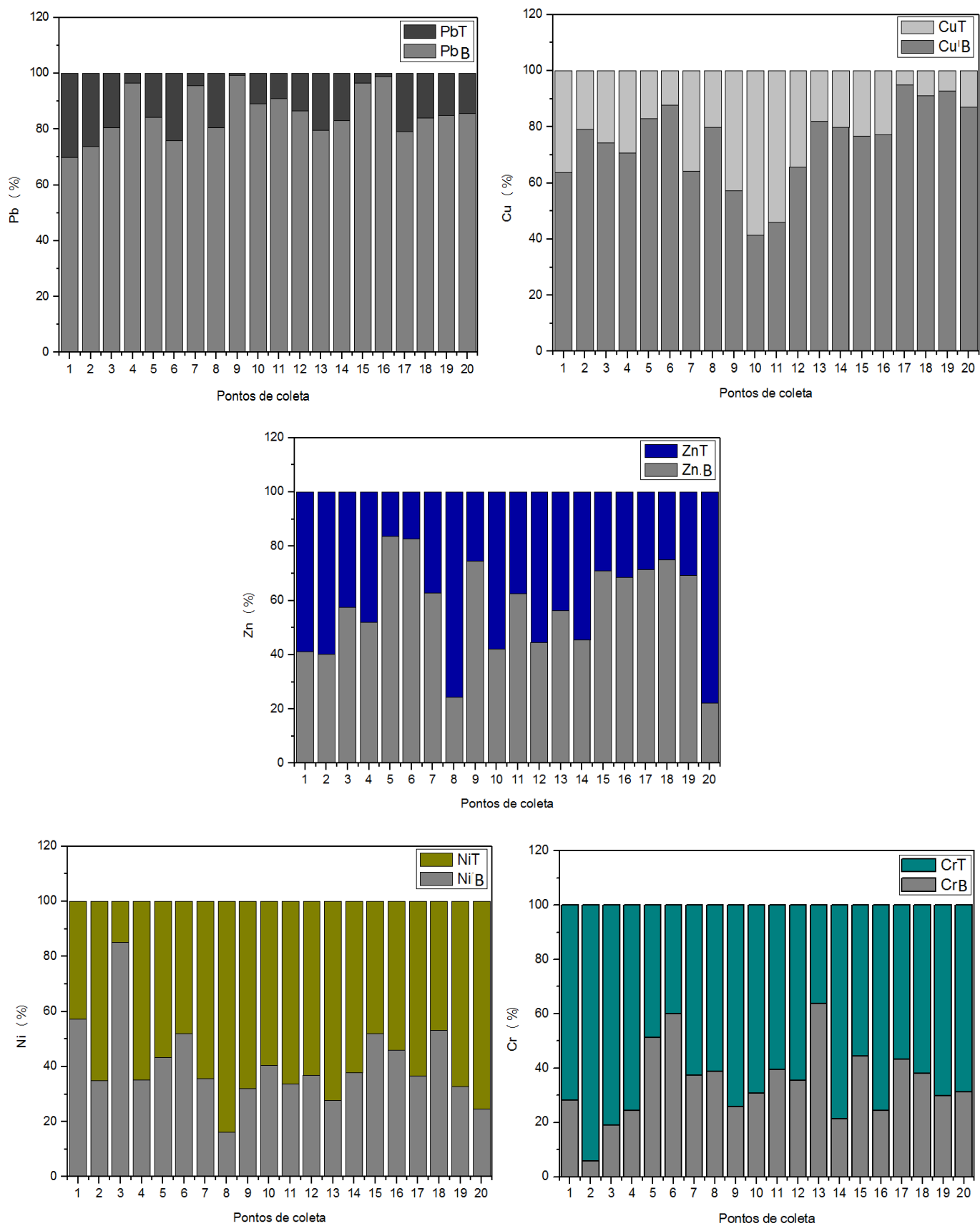
Área de Estudo	Metais									
	Cr		Cu		Pb		Ni		Zn	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Concentrações	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Presente estudo	0,65	24,64	3,91	30,75	12,67	32,19	5,40	30,09	6,04	64,54
Rio Japaratuba, SE [17]	4,56	78,60	0,58	33,08	2,37	29,92	1,42	30,41	28,91	95,73
Rio Vaza Barris, SE [91]	3,12	13,33	0,50	7,20	0,89	6,03	0,64	8,45	0,34	113,57
Rio Poxim, SE [33]	2,08	26,31	1,82	27,95	3,21	20,19	0,27	15,84	6,57	67,12
Rio Sergipe, SE [4]	4,62	91,9	2,28	53,7	1,97	28,2	2,44	37,6	2,59	65,6
Rio Betari, SP [54]	29,32	63,97	26,66	133,23	115,98	7569,78	24,66	41,31	329,96	5497,36
Bacia do Tarumã-Açu, AM [92]	35,00	336,0	95,00	1919	47,0	420,00	38,00	336,0	46	433
Porto de Moá, Espanha [93]	32,00	44,00	18,00	93,00	75,00	509,00	19,00	30,00	302,00	404,00
Rio Bortala, China [25]	32,34	215,64	28,21	87,33	11,77	373,61	2,81	49,55	65,34	207,61

4.5.1 Biodisponibilidade dos metais traço na bacia do rio Japaratuba

A biodisponibilidade de um composto consiste em uma fração elementar que é passível de ser liberada no ambiente por meio de processos físicos, químicos ou biológicos para ingestão ou inalação por organismos vivos [23, 60, 94]. Dessa forma, é fundamental a compreensão da biodisponibilidade e facilidade de liberação dos elementos no ambiente, para a avaliação dos corpos hídricos [4, 23, 95]. Diante do exposto, surge a necessidade de determinar as concentrações biodisponíveis e os teores totais dos metais nas amostras de sedimentos da bacia do rio Japaratuba.

Os resultados dos percentuais de biodisponibilidade dos metais, nos sedimentos da BHRJ, foram calculados por meio da equação $X = C_p/C_t \times 100$, e os valores obtidos estão representados na Figura 13. Sendo C_p a concentração parcial e C_t o teor total dos elementos traço.

Figura 13 - Percentagem de biodisponibilidade dos metais: Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos sedimentos superficiais coletado na BHRJ



De acordo com os dados obtidos e apresentados na Figura 13, observa-se uma tendência decrescente dos metais na fração biodisponível $Pb > Cu > Zn > Ni > Cr$, onde o chumbo apresentou a maior percentagem e o cromo indicou a menor percentagem.

Ainda analisando a Figura 13, percebe-se que as maiores percentagens para Pb e Cu ocorreram nos pontos com maior atividade humana, tais como: agricultura, efluentes urbanos, industriais entre outros. Resultados similares ao presente estudo foram encontrados por Zhao *et al.*, 2012, no rio Rawal, no Paquistão, e por Passos *et al.*, 2010, no rio Poxim, no Brasil [40, 98]. O Zn também apresentou maior percentagem nas áreas de elevado aporte antropogênico, tais como, efluentes urbanos e industriais [67, 95, 97].

Por fim, as porcentagens de Ni e Cr foram menores nesse estudo. Este fato justifica-se por ser o Cr um metal com maior presença na fração ligada aos silicatos. A menor percentagem de Ni segundo Moreira *et al.*, 2010, pode ser explicada pela presença do Zn em altos teores, já que esse metal pode inibir a adsorção do Ni, nos sedimentos em virtude da adsorção competitiva, reduzindo assim os teores desse elemento no ambiente [100]. Resultados similares ao presente estudo foram encontrados por Alves *et al.*, 2007, no rio Sergipe, no Brasil e por Iqbal *et al.*, 2013, no rio Rawal, no Paquistão [69, 99].

4.5.2 Valores guia de qualidade de sedimentos

Os valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS) são parâmetros utilizados para analisar a contaminação de sedimentos em uma biota aquática. Eles têm caráter meramente orientativo na busca por evidências de poluentes com teores capazes de causar danos, sobretudo à toxicidade da biota [4, 53, 62]. Dentre os vários critérios interpretativos para avaliar qualidade de sedimentos, dois parâmetros, TEL/PEL e TEC/PEC, foram utilizados para verificar os contaminantes químicos no presente estudo (Tabela 15) [40, 57, 62].

O primeiro parâmetro utilizado foi estabelecido pela legislação canadense, a qual definiu dois limites: TEL/PEL. Foram desenvolvidos para sedimentos de água doce e salina, a fim de avaliar a toxicidade dos compostos associados aos efeitos adversos para organismos aquáticos. O segundo parâmetro utilizado foi o critério americano, que utiliza dados químicos e biológicos aplicados em sedimentos marinho e estuarino, onde são estabelecidos dois limites: TEC/PEC, conforme representado na Tabela 15 [4, 62, 61].

Vale salientar que, a legislação brasileira não prevê valores guias de qualidade de sedimentos; apenas estabelece diretriz acerca da disposição e qualidade de material a ser dragado [64]. Desse modo, os dois critérios de interpretação TEL/PEL e TEC/PEC foram utilizados para avaliar a qualidade do sedimento coletados na BHRJ, em relação às concentrações parciais dos metais traço Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Essas concentrações foram obtidas pelo mesmo procedimento de extração usado nos VGQS [4, 64 - 65].

Em termos de VGQS, as concentrações de Cr, Cu, Pb e Zn ficaram abaixo do valor de referência TEL em todos os pontos de amostragem, sugerindo uma baixa probabilidade de efeitos adversos à biota local. Em contraste, a concentração de Ni excedeu o valor de TEL (Tabela 15) nos pontos P₅ (rio Japaratuba/Carmópolis) com 18,48 $\mu\text{g g}^{-1}$; P₆ (rio Siriri/Carmópolis) com 20,61 $\mu\text{g g}^{-1}$ e P₁₅ (rio Siriri Morto/Siriri) com 22,11 $\mu\text{g g}^{-1}$; e ainda superior ao TEL (18 $\mu\text{g g}^{-1}$) e ao TEC (22,7 $\mu\text{g g}^{-1}$) no ponto P₁₈ (rio Siriri/Rosário do Catete) com 30,09 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os corpos d'água citados estão localizados em região de maior influência dos aportes antropogênicos lançados na área de estudo. Esses resultados indicaram, de acordo com os VGQS, que ocasionalmente podem ocorrer efeitos nocivos para a fauna bentônica dessa região [54, 69, 102].

Nesse sentido, os valores obtidos no presente estudos foram comparados com resultados obtidos em trabalho no rio Mahandi, Paradip, na Índia, com teor acima do valor de referência TEL para Ni (19,30 $\mu\text{g g}^{-1}$) nos sedimentos. Em estudo realizado no rio Cachoeira, Bahia, também apresentou teor acima do TEL para Ni (23,00 $\mu\text{g g}^{-1}$). Em outro trabalho realizado nos sedimentos do rio Sergipe foram apresentados valores superiores para TEL e TEC para Cr (47,7 $\mu\text{g g}^{-1}$) e

para Ni ($30,6 \mu\text{g g}^{-1}$). Os autores atribuíram esse fato às ações antropogênicas mais especificamente ao descarte de esgoto urbano e industrial, indicando que efeitos adversos, ocasionalmente, ocorrem à biota aquática [4, 67, 68].

No presente estudo, o ponto P₁₈ destacou-se por apresentar as maiores concentrações dos metais estudados. Esse ponto localiza-se no município de Rosário do Catete, rio Siriri, que recebe descartes de efluentes urbanos e ainda sofre influência da extração mineral [17, 71].

4.5.3 Análise do potencial de impacto de contaminação dos sedimentos

O potencial impacto de contaminação dos sedimentos foi desenvolvido para comparação de pontos contaminados; pode ser analisado pelos quocientes de guia de qualidade: $Q_{\text{PEL-VGQS}}$ e $Q_{\text{PEC-VGQS}}$, tendo como princípio os VGQS, apresentados na Tabela 15 [32, 53, 63].

Neste trabalho, o potencial impacto foi calculado para cada amostra de sedimento da BHRJ, a partir dos valores PEL e PEC, conforme representados nas Tabelas 17 e 18 e utilizando as Equações 3 e 4 (página 14). Estudos similares também utilizaram esses cálculos para análise de sedimentos [34, 63].

A partir dos valores obtidos dos quocientes de impacto para cada metal, pôde-se ainda calcular o quociente médio de contaminação total, $Q_{\text{PEL-VGQS}}$ e $Q_{\text{PEC-VGQS}}$, para cada ponto de amostragem da BHRJ. Os resultados dos quocientes foram calculados a partir das Equações 5 e 6 (página 14), e reportados nas Tabelas 17 e 18. Em estudos semelhantes realizados por Macdonald *et al.*, 2004, e Silva (2012), utilizaram-se desses cálculos para analisar a contaminação de sedimentos [34, 63].

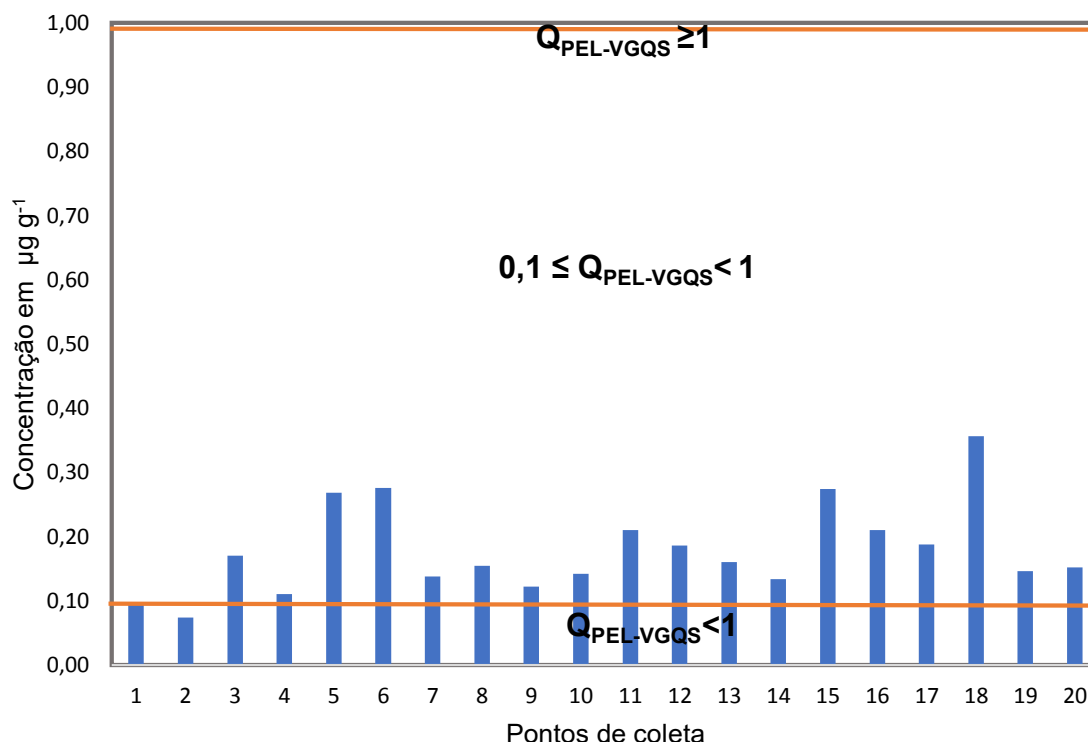
Os resultados do quociente de guia de qualidade de sedimentos $Q_{\text{PEL-VGQS}}$, calculados por meio das equações anteriormente citadas em vinte pontos de coleta de sedimento da BHRJ, estão reportados na Tabela 17 e apresentados na Figura 14.

Após a realização dos cálculos, os quocientes de $Q_{PEL-VGQS}$ e $Q_{PEC-VGQS}$, foram comparados com os valores do potencial de contaminação para efeitos biológicos adversos. Esses valores estão organizados em três faixas de variação: para $Q_{PEL-VGQS}$ ou $Q_{PEC-VGQS} < 0,1$; $0,1 \leq Q_{PEL-VGQS}$ ou $Q_{PEC-VGQS} < 1$; $Q_{PEL-VGQS}$ ou $Q_{PEC-VGQS} \geq 1$. Para $Q_{PEL-VGQS}$ e $Q_{PEC-VGQS}$ menores que 0,1, a coluna d'água estará não impactada e, portanto, não ocorre efeito adverso à biota aquática; quando $Q_{PEL-VGQS}$ ou $Q_{PEC-VGQS}$ forem maiores e iguais a 0,1 e menores que 1, o ambiente aquático estará moderadamente impactado e, provavelmente, ocorrerá efeito adverso; e para $Q_{PEL-VGQS}$ e $Q_{PEC-VGQS}$ maiores e iguais a 1, o corpo d'água estará altamente impactado e, portanto, ocorrerá efeito adverso à biota aquática [4, 40, 57].

Tabela 17 - Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{PEL-VGQS}$ para metais traço Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ

Pontos de Coleta	Q_{Cr-PEL}	Q_{Cu-PEL}	Q_{Pb-PEL}	Q_{Ni-PEL}	Q_{Zn-PEL}	$Q_{PEL-VGQS}$
P₁	0,13	0,02	0,14	0,15	0,03	0,09
P₂	0,01	0,03	0,14	0,16	0,03	0,07
P₃	0,05	0,02	0,19	0,49	0,10	0,14
P₄	0,06	0,03	0,22	0,20	0,04	0,11
P₅	0,27	0,10	0,28	0,51	0,18	0,27
P₆	0,26	0,11	0,29	0,57	0,15	0,28
P₇	0,10	0,03	0,27	0,24	0,05	0,14
P₈	0,21	0,06	0,28	0,18	0,04	0,15
P₉	0,07	0,02	0,28	0,19	0,05	0,12
P₁₀	0,08	0,02	0,30	0,26	0,05	0,14
P₁₁	0,17	0,05	0,31	0,43	0,09	0,21
P₁₂	0,16	0,04	0,32	0,35	0,06	0,19
P₁₃	0,24	0,04	0,33	0,15	0,04	0,16
P₁₄	0,05	0,03	0,34	0,22	0,03	0,13
P₁₅	0,19	0,07	0,34	0,61	0,16	0,27
P₁₆	0,14	0,05	0,35	0,42	0,09	0,21
P₁₇	0,18	0,05	0,35	0,28	0,08	0,19
P₁₈	0,24	0,16	0,34	0,84	0,20	0,36
P₁₉	0,09	0,03	0,35	0,23	0,03	0,15
P₂₀	0,14	0,04	0,35	0,21	0,02	0,15

Figura 14 - Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{PEL-VGQS}$ para metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ



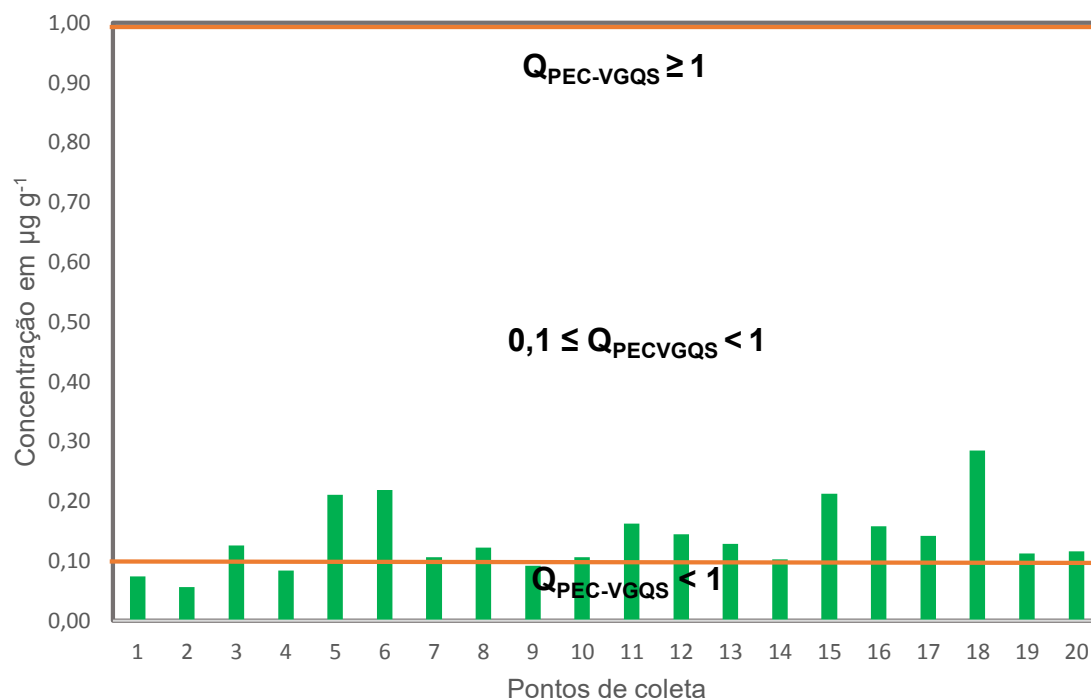
Observando a Figura 14, os valores do quociente $Q_{PEL-VGQS}$ apresentaram aspectos de não contaminados nos pontos P_1 e P_2 , com valores de $Q_{PEL-VGQS} < 0,1$ indicando que estes sedimentos são considerados não impactados, conforme o índice de potencial impacto do sedimento. Esses pontos estão localizados no município de Pirambu, em região estuarina (foz); eles apresentaram sedimentos de característica arenosa, justificando esse fato. Em contrapartida, os demais pontos obtiveram valores no intervalo $0,1 \leq Q_{PEL-VGQS} < 1$, configurando esses sedimentos como moderadamente impactado. Os resultados estão associados às ações antropogênicas com resíduos sendo lançados ao longo da bacia [17].

Os resultados do quociente de qualidade de sedimentos, $Q_{PEC-VGQS}$, foram calculados por meio das equações anteriormente citadas, estando seus resultados listados na Tabela 18 e apresentados na Figura 15.

Tabela 18 - Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{PEC-VGQS}$ para metais traço Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ

Pontos de Coleta	Q_{Cr-PEC}	Q_{Cu-PEC}	Q_{Pb-PEC}	Q_{Ni-PEC}	Q_{Zn-PEC}	$Q_{PEC-VGQS}$
P₁	0,11	0,03	0,10	0,11	0,02	0,07
P₂	0,01	0,03	0,10	0,12	0,02	0,06
P₃	0,04	0,03	0,13	0,36	0,07	0,13
P₄	0,05	0,04	0,16	0,15	0,02	0,08
P₅	0,22	0,13	0,20	0,38	0,12	0,21
P₆	0,21	0,15	0,21	0,42	0,10	0,22
P₇	0,08	0,05	0,19	0,18	0,03	0,11
P₈	0,17	0,08	0,20	0,13	0,03	0,12
P₉	0,06	0,03	0,20	0,14	0,03	0,09
P₁₀	0,06	0,03	0,21	0,20	0,03	0,11
P₁₁	0,14	0,07	0,22	0,32	0,06	0,16
P₁₂	0,13	0,06	0,23	0,26	0,04	0,14
P₁₃	0,20	0,06	0,24	0,11	0,03	0,13
P₁₄	0,04	0,04	0,24	0,17	0,02	0,10
P₁₅	0,16	0,10	0,24	0,45	0,11	0,21
P₁₆	0,11	0,06	0,25	0,31	0,06	0,16
P₁₇	0,14	0,06	0,25	0,21	0,05	0,14
P₁₈	0,20	0,21	0,25	0,62	0,14	0,28
P₁₉	0,08	0,04	0,25	0,17	0,02	0,11
P₂₀	0,11	0,06	0,25	0,15	0,01	0,12

Figura 15 - Quociente de guia de qualidade de sedimentos - $Q_{PEC-VGQS}$ para metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos de coleta de sedimentos na BHRJ



Analisando a Figura 15, nota-se que os valores de $Q_{PEC-VGQS}$ nos pontos P₁, P₂, P₄, e P₉ apresentaram valores de $Q_{PEC-VGQS} < 0,1$, indicando ser uma área não impactada. Essas amostras foram coletadas em área estuarina e apresentam sedimentos arenosos com os menores teores dos metais. Mas, de modo geral, os pontos de coleta ficaram no intervalo de $0,1 \leq Q_{PEC-VGQS} < 1$, caracterizando esses sedimentos como moderadamente impactados [17].

Vale ressaltar que, os valores obtidos no presente estudo são menores que os encontrados em um estudo no rio Peari na China com $Q_{PEC-VGQS} \geq 0,5$, onde os sedimentos são caracterizados como poluídos. Os autores atribuem esse fato as grandes quantidades de descargas industriais [102]. Em outro trabalho, realizado na bacia do rio Sergipe, obtiveram-se valores $0,1 \leq Q_{PEC-VGQS} < 1$. Essa área configurou-se como moderadamente impactada, fato que é decorrente do descarte de efluentes industrial e urbano [4, 55].

5 Considerações finais

Os teores totais dos metais, nas amostras de sedimentos da BHRJ, apresentaram uma grande faixa de variação, com as menores concentrações nos pontos P₁ e P₂, onde os sedimentos são arenosos, dificultando a retenção dos metais. Em contrapartida, os maiores teores dos metais ocorreram nos pontos: P₅, P₆, P₁₅ e P₁₈. Esses pontos estão localizados na região de maior influência do aporte antropogênico sofrido pela BHRJ.

A comparação com outros trabalhos na área de estudo, mais especificamente nos pontos P₅ e P₆, mostrou uma restauração do ambiente aquático, uma vez que houve uma diminuição dos teores de Cu, Pb e Zn. Todavia, notou-se um aumento dos teores para Cr e Ni, provavelmente originários de efluentes irregulares.

Os metais apresentaram correlações significativas com o Fe ($r \geq 0,60$) e fracas correlações com o Al ($r \leq 0,56$) e o C.O ($r \leq 0,05$). As significativas correlações entre o ferro e os demais metais traço, indicam ser o ferro o principal carreador inorgânico. A normalização geoquímica indicou enriquecimento por Cu e Zn para o ponto P₁₈. Não foi verificado enriquecimento para os outros metais em estudo. O Fe foi escolhido como o elemento normalizador, pois apresentou maiores valores de coeficientes de determinação com os metais analisados, quando comparado com o Al.

O fator de enriquecimento (FE) para o ponto P₁₈ apresentou valores de $1 < FE < 3$, com FE=1,91 para Cu e FE=1,77 para Zn; de acordo com os critérios, essa área caracterizou-se como moderadamente enriquecida por esses metais. No índice de geoacumulação (I_{geo}) obtiveram-se valores de $0 < I_{geo} < 1$, com $I_{geo} = 0,35$ para Cu e $I_{geo} = 0,24$ para Zn; indicando ser essa região como não ou moderadamente contaminada. A avaliação do enriquecimento dos metais através do FE e I_{geo} se completam, indicando um possível enriquecimento apenas no P₁₈ para Cu e Zn.

A análise de componentes principais (PCA) indicou a formação de dois grupos distintos: Grupo I, composto pelos pontos de coleta: (P₁, P₄, P₇ - P₉, P₁₁, P₁₄ - P₂₀) que apresentou os maiores teores de metais analisados, e o Grupo II, formado pelos pontos (P₂, P₃, P₅, P₆, P₁₀, P₁₂, e P₁₃), possivelmente pela semelhança de características geoquímicas entre os pontos amostrados. Os resultados da análise de agrupamento hierárquico (HCA) corroboraram com os resultados obtidos na PCA.

As concentrações parciais dos metais traço nos sedimentos da BHRJ apresentaram uma grande faixa de variação, com os menores teores nos pontos P₁, P₂, P₃ e P₄, onde os sedimentos são arenosos, dificultando a retenção dos metais. Em contrapartida, os maiores teores dos metais ocorreram nos pontos: P₅, P₆, P₁₅ e P₁₈; região que recebe influências antropogênicas.

As concentrações parciais dos metais analisados foram menores que as encontradas em outros trabalhos já realizados na mesma região de estudo, e também em diferentes áreas de Sergipe; do mesmo modo, em outros estados brasileiros e em estudos fora do Brasil. Todos os estudos empregaram metodologia similar de extração dos metais nos sedimentos.

A biodisponibilidade dos metais nos sedimentos da BHRJ apresentou a seguinte ordem: Pb > Cu > Zn > Ni > Cr. A maior disponibilidade de Pb foi encontrada nos pontos de coleta próximos de lançamentos de efluentes, enquanto a menor biodisponibilidade ocorreu para Cr, isto possivelmente está associado a estrutura dos sedimentos.

As concentrações parciais de Cr, Cu, Pb e Zn foram inferiores ao TEL/PEL e TEC/PEC em todos os pontos de amostragem; enquanto que o Ni apresentou concentração superior ao TEL nos pontos P₅, P₆ e P₁₅, e superior ao TEL e ao TEC no ponto P₁₈. Esses pontos estão localizados na região de maior influência do aporte antropogênico. Os resultados indicam que, ocasionalmente, podem ocorrer efeitos adversos à biota aquática da região de estudo.

A avaliação do potencial impacto adverso do sedimento à biota, a partir dos quocientes de guias de qualidade de sedimento, QPEL-VSQG e QPEC-

VSQG, mostrou que, em geral, a região estudada está moderadamente impactada.

Diante dos resultados apresentados esse trabalho satisfaz os objetivos, constatando que a bacia do rio Japaratuba está sujeita à ações antrópicas, principalmente em regiões adjacentes a áreas de aporte de efluentes urbanos e agroindustriais irregulares. Ainda assim, comparando-se os resultados desse trabalho, com outras pesquisas na área de estudo, é plausível destacar que essas ações vêm sendo atenuadas com o passar do tempo.

6 Referências

- [1] Uchoa, S. B. B.; Silva, A. S.; Silva, P. B. B. Mapeamento das Patentes de Complexação de Metais Pesados por Meio de Substâncias Húmicas em Estação de Tratamentos de Águas. *Cad de Prospecção*. **2014**, 7, 178.
- [2] Babu, K. J.; Sreekumar, S.; Aslam, A. Implication of Drainage Basin Parameters of a Tropical River Basin of South India. *Appl Water Sci*. **2016**, 6, 67-75.
- [3] Bhardwaj, R.; Gupta, A.; Garg, J. K. Evaluation of Heavy Metal Contamination Using Environmetrics and Indexing Approach for River Yamuna, Delhi Stretch, India. *Water Science*. **2017**, 31, 52-66.
- [4] Silva, A. F.; Lima, G. R.; Alves, J. C.; Santos, S. H.; Garcia, C. A.; Alves, J. P. H.; Araujo, R. G.; Passos, E. A. Evaluation of Trace Metal Levels in Surface Sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. *J. Braz. Chem. Soc*. **2012**, 9, 1669-1679.
- [5] Araújo, A. R. R.; Silva, F. D. Santana, R. F.; Lopes, D. F. C. Mytella Charruana D'Orbigny Fisheries Management, on the coast of the State of Sergipe: Sustainability Indicators, **2009**, 1846, 56-70.
- [6] La Jeunesse, I.; Cirelli, C.; Aubin, D.; Larrue, C.; Sellami, H.; Afifi, S.; Bellin, A.; Benabdallah, S.; Bird, D. N.; Mabrouk, B.; Majone, B.; Paniconi, C.; Soddu, A. Is Climate Change a Threat for Water Uses in the Mediterranean Region. Results from a Survey at Scale. *Sci. Total Environ*. **2016**, 8, 34-49.
- [7] Lopes, T.; Nascimento, E. R.; Modelagem Ambiental de Bacias Hidrográficas: Caracterização Morfométrica e Pedológica da Bacia do Rio Uma- Ibiúna, Brasil. *Geosul, Florianópolis*. **2018**, 33, 105-127.
- [8] Pena, Rodolfo F. Alves. Bacia Hidrográfica Brasil Escola. Disponível https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/geografia/o-que-e-bacia_hidrografica.ht. Acesso em 15 de novembro de **2018**.

- [9] Mesquita, G. M.; Metodologias de Preparo de Amostras e Quantificação de Metais Pesados em Sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão, GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica. Dissertação Mestrado **2014**.
- [10] Araújo, S. S. Conflitos Sócio-Ambientais Relacionados ao Uso da Água Outorgada da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba-SE. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE **2008**.
- [11] Jurina, I.; Ivanic, M.; Vdovic, N.; Troškot-Corbić, T.; Lojen, S.; Mikac, N.; Sonđi, I. Deposition of Trace Metals in Sediments of the Deltaic Plain and Adjacent Coastal área - the Neretva River, Adriatic Sea. *J. Geochem. Elsevier* **2015**, 157, 120-131.
- [12] Jesus, H. C.; Costa, E.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E. Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Quím. Nova*. **2004**, 27, 378-386.
- [13] Maynard, I. F. N.; Cruz, M. A.; Gomes, L. J. Applying a Sustainability Index to the Japaratuba River Wathershed in Sergipe State. *Ambient. Soc.; S. P*, **2017**, 20, 201-220.
- [14] Correia, N. Transporte de Sedimentos no Rio. <http://siswww.youtube.com/watch>, (acessada em 20 de fevereiro de **2019**).
- [15] Jain, C. K.; Singhal, D.C.; Sharma, M. K. Adsorption of Zinc on Bed Sediment of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics. **2004**, 114, 231-239.
- [16] Guo, W. X.; Liu, Z.; Liu, G. Li.; Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments Around Dongjiang Harbor, Tianjin. **2010**, 23, 729-736.
- [17] Reis, J. O. M. Avaliação da Matéria Orgânica e Metais Pesados em Sedimentos do Rio Japaratuba-SE, Após a Retirada do Efluente de Água, Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Sergipe São Cristóvão-SE, **2011**.
- [18] Bhuyan, M. S.; Bakar, M. A.; Akhtar, A.; Hossain, M. B.; Ali, M. M.; Islam, M. S. Heavy Metal Contamination in Surface Water and Sediment of the Meghna

River, Bangladesh. *Environ. Nanotechnology, Monitoring - Management*. **2017**, 8, 273-279.

[19] Syrus, C. P. De.; Michael S. A.; Lydia L. R. Assessing Heavy Metal Contamination in Surface Sediments in an Urban, Mangonbangon River located in Tacloban City in the northeastern portion of Leyte Island, in the Philippines, *Environ. Pollut Stud*. **2018**, 27, 1983-1995.

[20] Shikazono, N. K.; Tatewaki, K.; Mohiuddin, T.; Nakano, Zakir, Hm. Variação and Speciation of Heavy Metals in Tamagawa River Sediments in Central Japan. *Environ Geochem Cheers*. **2012**, 34, 13- 26.

[21] Bhowmik, A. V. R.; Schafer, A. Alamdar, I.; Katsoyiannis, M.; Ali, N.; Ali, H.; Bokhari, S. A. M. A. S.; Eqani Predictive Risk Mapping of Drinking Water Resources in the Indus Delta Floodplains: Exposure Estimation of Arsenic and other Trace Metals Pose Serious Health Risks to Population. **2015**, 538, 306-316.

[22] Zahra, A.; Hashmi, M. Z.; Malik, R. N. Z. Ahmed. Enrichment and Geo-Accumulation of Heavy Metals and Risk Assessment of Sediments of the Kurang Nallah-Feeding Tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **2014**, 470, 925-933.

[23] Salomons, W.; Stigliani, W. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses. *Springer Science e Business*, **2012**.

[24] Chapman, P. M.; Wang, F.; Germano, J. D.; Batley, G. Pore Water Testing and Analysis: The Good, the Bad, and the Ugly. *Mar. Pollut. Bull*. **2002**, 44, 359-366.

[25] Zhang, Z.; Juying, L.; Mamat, Z.; e QingFu, Y. Sources Identification and Pollution Evaluation of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bortala River, Northwest China. *Ecotoxicology and Environ Safety*. **2016**, 126, 94-101.

[26] Adamu, C. I.; Nganje, T. N.; Aniekan Edet, Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment Associated with Abandoned Barite Mines in Cross River State, southeastern Nigeria. **2015**, 3, 10-21.

- [27] Yongming, H.; Multivariate Analysis of Heavy Metal Contamination in Urban Dusts of Xi'an, Central China. *S. E. Amsterdam*. **2006**, 355, 176-186.
- [28] Yiguo H.; Jiapeng W.; Fengjie G.; Weizhong Y.; Aimin Long Nitrogen Removal in the Sediments of the Pearl River Estuary, China: Evidence from the Distribution and Forms of Nitrogen in the Sediment Cores. *Mar. Pollut. Bull, Elsevier*, **2019**, 138, 115-124.
- [29] Ramachandra, T. V.; Sudarshan, P. B.; Mahesh, M. K.; e Vinay, S. Spatial Patterns of Heavy Metal Accumulation in Sediments and Macrophytes of Bellandur wetland, Bangalore. *J. Geochem. Elsevier*, **2018**, 206, 1204-1210.
- [30] Anna, A. L. S.; Paul, F. K.; Sarah, J. Distribution and dispersal of metals in contaminated fibrous sediments of industrial origin. *Chemosphere Elsevier* **2019**, 215, 470-481.
- [31] Carvalho, D. P.; Almeida, R.; Manzatto, A. G.; Freitas, O. B.; Bastos, W. R.; Dynamics of Metals in Lacustrine Sediments: Case Study of the Madeira River, Amazon Region. **2018**, 23,1-10.
- [32] Santos, A. L. F.; Borges, I. O. S.; Boaventura, G. R.; Indicator of the Quality of Sediments Rio Piancó, Anápolis-Go and their *Environ* implications, *Scientia Plena* **2012**, 8, 2-7.
- [33] Garcia, C. A. B.; Barreto, M. S.; Passos, E. A.; Alves, J. P. H. Regional Geochemical Baselines and Controlling Factors for Trace Metals in Sediments from the Poxim River, Northeast, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009** 20, 1334-1342.
- [34] Silva, A. F.; Desenvolvimento de uma Base Geoquímica Regional para Metais Traço em Sedimentos Superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe. Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, **2012**.
- [35] Antizar, L. B.; Mondal, P.; Mitra, S.; Sarkar, S. K. Assessment of Trace Metal Contamination Level and Toxicity in Sediments from Coastal Regions of West Bengal, eastern part of India. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, 101, 886- 894.

- [36] Aloupi, M.; Angelidis, M. O. Normalization to Lithium for the Assessment of Metal Contamination in Coastal Sediments Cores from the Aegean Sea, Greece. **2001**, 52, 1-12.
- [37] Syed, A. M.; Akber S. E; Alessandra C. Geoaccumulation and Enrichment of Trace Metals in Sediments and Their Associated Risks in the Chenab River, Pakistan *J. Geochem. Elsevier*. **2016**, 165, 62–70.
- [38] Yang, J.; Chen, L.; Liu, L. Z.; Shi, W. L.; Meng, X. Z. Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Lake Sediment from Public Parks in Shanghai. *Ecotoxicology and Environ Safety*. **2014**, 129-135.
- [39] Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Pierangeli, M. A. P.; Zuliani, D.; Campos, M.; Marchi, G. Elementos-Traço em Solos e Sistemas Aquáticos. **2005**, 4, 345-390.
- [40] Passos, E. A.; Alves, J. C.; Santos, I. S.; Alves, J. P. H.; Garcia, C. A. B.; Spinola C. A. C. Assessment of Trace Metals Contamination in Estuarine Sediments Using a Sequential Extraction Technique and Principal Component Analysis. *J. Microchem*. **2010**, 96, 50–57.
- [41] Kabir, M.; Lee, H.; Kim, G.; Jun, T. Correlation Assessment and Monitoring of the Potential Pollutants in the Surface Sediments of Pyeongchang River, Korea. *I. J. of Sediment Research*. **2011**, 26, 152-162.
- [42] Santos, I. R.; Baisch, P.; Lima, G. T. Metais Pesados em Sedimentos Superficiais da Lagoa Mirim, Fronteira Brasil-Uruguai. *Geochimica Brasiliensis*. **2003**, 17, 037-047.
- [43] Ghazali, A.; Hafizan, J. B.; Joseph, N.; Azhar. M. S. Tracing the Sources of Lead (Pb) in Brunei Bay, Borneo by Using Integrated Spectrometry ICP-MS and chemometric techniques, *Mar. Pollut. Bull*. **2017**, 9, 75-81.
- [44] Saleem, M.; Iqbal, J.; Shah, M. H. Geochemical Speciation, Anthropogenic Contamination, Risk Assessment and Source Identification of Selected Metals in Freshwater Sediments. A Case Study from Mangla Lake, Pakistan. *E. N. Monitoring & Management*. **2015**, 4, 27-36.

- [45] Turekian, K. K.; Wedepohl, K. H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust *Geol. Soc. Bull.* **1961**, 72, 175-192.
- [46] Chai, L.; Li, H.; Yang, Z.; Min, X.; Liao, Q.; Liu, Y.; Men, S.; Yan, Y.; Xu, J. Heavy Metals and Metalloids in the Surface Sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: Distribution, Contamination, and Ecological Risk Assessment. *E. Sci Poll.* **2017**, 24, 874-885.
- [47] Mil-Homens, M.; Stevens, R. L.; Abrantes, F.; Cato, I. Heavy Metal Assessment for Surface Sediments from three Areas of the Portuguese continental Shelf. *Continental Shelf Research.* **2006**, 26, 1184-1205.
- [48] Ali, M.; Ali, M. L.; Islam, M. S.; Rahman, M. Z. *Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. Environ Nanotechnology, Monitoring & Management*, **2016**. 5, 27–35.
- [49] Pompêo, M.; Padial, P. R.; Mariani, C. F.; Silva, S. C.; Carlos, V. M.; Silva, D. C.; Vieira, R.; Paiva, T. C. B.; Brandimarte, A. L. Biodisponibilidade de Metais no Sedimento de um Reservatório Tropical Urbano Reservatório Guarapiranga - São Paulo, Brasil: Há Toxicidade Potencial e Heterogeneidade Espacial - *Geochem. Bras* **2013**, 27, 104-119.
- [50] Chabukdhara, M.; Nema, A. K. Assessment of Heavy Metal Contamination in Hindon River Sediments: A Chemometric and Geochemical Approach. *Chemosphere.* **2012**, 87, 945-953.
- [51] Müller, G. Schwermetalle in den Sediments des Rheins. Veränderungen Seite. *Umschau.* **1979**, 78, 778-783.
- [52] Ingersoll, G. C.; MacDonald, D. D.; Wang, N.; Crane, L. J.; Field, J. L.; Haverland, S. P.; Kemble, E. N.; Linds koog, A. R.; Severn, C.; Smorong, E. D. Predictions of Sediment Toxicity Using Consensus-Based Freshwater Sediment Quality Guidelines. *Archives of Environ Contamination and Toxicology.* **2001**, 41, 8-21.

- [53] Long, E. R.; MacDonald, D. D.; Smith, S. L.; Calder, F. D. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environ Management*. **1995**, *19*, 81-97.
- [54] Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R. Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira-Petar, São Paulo, Brasil. *Quím. Nova* **2006**, *29*, 40.
- [55] Garcia, C. A.; Passos, E. A.; Alves, J. P. H. Assessment of Trace Metals Pollution in Estuarine Sediments Using SEM-AVS and ERM–ERL Predictions. *Environ Monitoring Assessment*. **2011**, *181*, 385-397.
- [56] Horowitz, A. J. A.; Sediment Trace Element Chemistry. 2^a ed. Chelsea MT, Lewis Publishers, **1999**.
- [57] Passos, E. A. Distribuição de Sulfeto Volatilizado em Meio Ácido e Metais Pesados em Sedimentos do Estuário do Rio Sergipe. São Cristóvão, UFS Sergipe, *dissertação mestrado em química* **2005**.
- [58] Aguilar, P. A.; Peña, C. E.; Vitvar, T.; María M. L. M.; Menéndez-Aguado, J. A Multi-Index Analysis Approach to Heavy Metal Pollution Assessment in River Sediments in the Ponce Enríquez Area, *Ecuador*. 2019, *11*, 590-599.
- [59] Costa, S. S. L.; Lima Pereira, A. C.; Passos, E.A.; Alves, H, J. do P.; Garcia, C. A.; Oliveira, A. R. G. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. *Talanta*, **2013**, *108*, 157–164.
- [60] Coringa, J. do E. S. Distribuição Geoquímica e Biodisponibilidade de Metais Traço em Sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil, Manaus. **2016**, *46*, 161-174.
- [61] Silva, L. A.; Coelho, L. M.; Rosolen, V.; Coelho, N. M. M. Metal Speciation in Surface Sediments of the Uberabinha River in Uberlandia, MG State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, *22*, 2094-2100.
- [62] Gomes, M. V. T.; Costa, A. S.; Garcia, C. A. B.; Passos, E. A.; Alves, J. d. P. H. Concentrações e Associações Geoquímicas de Pb e Zn em Sedimentos do

Rio São Francisco Impactados por Rejeitos da Produção Industrial de Zinco. *Quím. Nova*. **2010**, 33, 2088-2092.

[63] MacDonald, D.; Carr, R.; Eckenrod, D.; Greening, H.; Grabe, S.; Ingersoll, C.; Janicki, S.; Janicki, T.; Lindscoog, R.; Long, E. Development, Evaluation, and Application of Sediment Quality Targets for Assessing and Managing Contaminated Sediments in Tampa Bay, Florida. *Arch of Environ Contamination and Toxicology*. **2004**, 46, 147-161.

[64] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 454, 01 de novembro de 2012, Brasília. Data da legislação: 01/11/2012 - Publicação DOU, de 08/11/2012, Seção 1, pág. 66 Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693> (acessada em 20 de fevereiro de **2019**).

[65] Brayner, F. Determinação de Taxas de Retenção de Metais Traço por Sedimentos Orgânicos em um Viveiro de Piscicultura em Área Estuarina e Urbana. Tese em Engenharia Ambiental. Universidade de São Carlos, SP, **1998**.

[66] Reinfelder, J. R.; Fisher, N. S.; Luoma, S. N.; Nichols, J. W.; Wang, W. X. Trace Element Trophic Transfer in Aquatic Organisms: A Critique of the kinetic Model Approach. *Science Total Environ*. **1998**, 219, 117-135.

[67] Sundaray, S. K.; Nayak, B. B.; Lin, S.; Bhatta, D. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the River Estuarine Sediments - A Case Study: Mahanadi Basin, India. *J. of Haz. Materials*. **2011**, 186, 1837.

[68] Santos, J. S.; Souza F. M.; Santos, M. L. P Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas Frações do Sedimento Superficial do Rio Cachoeira na Região Sul da Bahia, Brasil - *Quím. Nova*, **2013**, 36, 230-236,

[69] Alves, J. P. H.; Passos, E. A.; Garcia, C. A. B. Metals and Ácid Volatile Sulfide in Sediment Cores from the Sergipe River Estuary, Northeast, Brazil *J. Braz. Chem. Soc*. **2007**, 18, 758.

[70] Silva, M. R. C.; Honório, K. M.; Brigante, J.; Espíndola.; E. L. G.; Vieira, E.; M.; Gambardella, M. T. P.; Silva, A. B. F. A Chemometric Study on the

Accumulation of Heavy Metals Along the Mogi Guaçu River Basin. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1104-1112.

[71] Alves, J. P. H.; Oliveira, A.; P. C.; Melo, R. P. A.. Cadernos UFS Química e Meio Ambiente, São Cristovão-SE. **2000** 3, 21-33.

[72] Santos, C. A. Indicadores da Gestão Ambiental dos Municípios da Bacia Hidrográfica do Rio Japarutuba. Dissertação, Mestrado, PRODEMA Universidade Federal de Sergipe - São Cristóvão/SE **2014**.

[73] Exploração e Produção de Petróleo e Gás. [http:// www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao](http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao) (acessada 07 de novembro de 2018).

[74] Google Earth. <https://www.google.com.br/earth/download/gep/agree.html>. (acessada 07 de janeiro de 2019).

[75] *United States Environmental Protection Agency*, US-EPA, Method 200.8, Revision 5.5: Determination of Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. EPA. **1999**, 821, 99-017.

[76] Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, 24/07/2017. Guia para Validação de Métodos Analíticos, **2017**.

[77] Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 771- 780.

[78] Zhang, Z. Y.; Abuduwaili, J.; Jiang, F. Q. Sources Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake. *China, Environ. Sci.* **2015**, 36, 490- 496.

[79] Leite, F. Validação em Análise Química- Campinas, SP: 4ª ed.; Átomo

[80] Ribeiro, F. A. L.; Ferreira, M. C.; Morena, S. C.; Silva, L. R.; Schneider, R. P. Planilla de Validação: Uma nova Ferramenta para Estimar Figuras de Mérito na Validação de Métodos Analíticos Univariados. *Quím. Nova*, **2008**. 31 164-171.

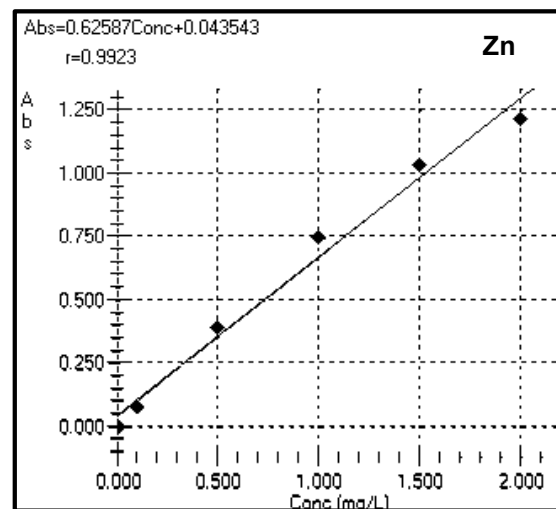
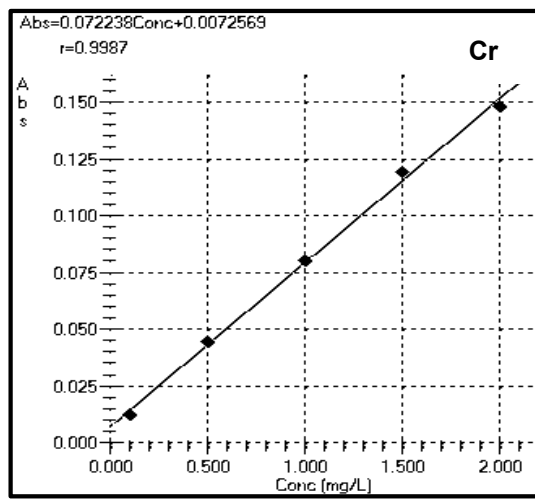
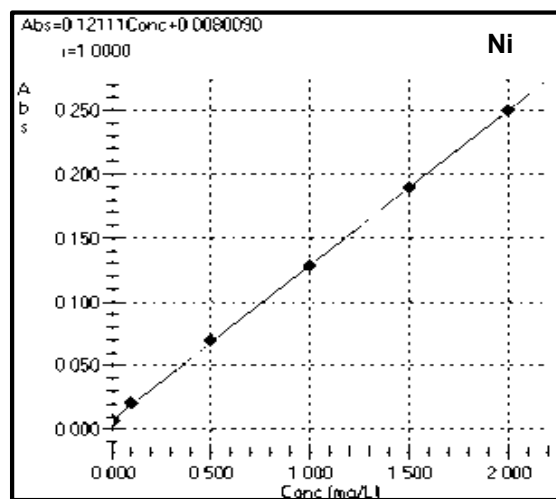
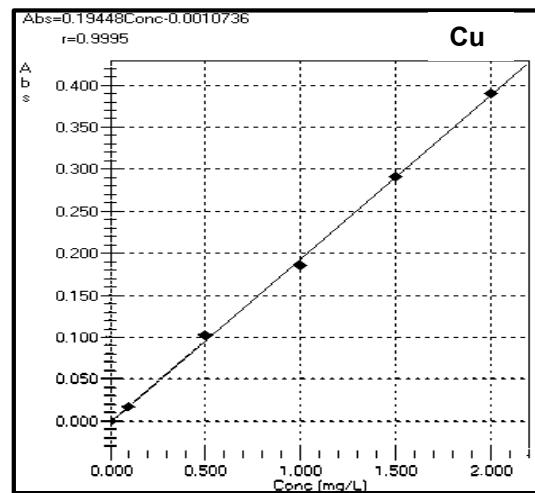
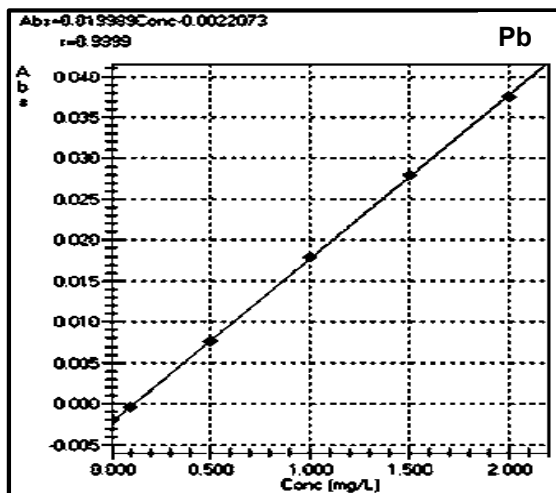
- [81] Sena, M. M.; Poppi, R. J.; Frighetto, R. T. S.; Valarini, P. J. Avaliação do Uso de Métodos Quimiométricos em Análise de solos. *Quím. Nova*. 2000, 23, 547-556.
- [82] Hage, S.; Carr, J. D. Química Analítica e Análise Quantitativa. *Ed 1ª. LTC*, **2012**.
- [83] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, INMETRO. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em janeiro de **2018**.
- [84] Parra, S.; Bravo, M.; Quiroz, W.; Querol, X.; Paipa, C. Distribution and Pollution Assessment of Trace Elements in Marine Sediments in the Quintero Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*. **2015**, 99, 256-263.
- [85] Müller, G. Índice de Geoacumulação nos Sedimentos do Rio Reno. *Geo Journal*. **1969**, 2, 108-118.
- [86] Devesa-Rey, R.; Fierros-Díaz, F.; BarraL, M.T. Normalization Strategies for River Bed Sediments: A Graphical Approach. *J. Microchem*. 2009, 91, 253-265.
- [87] M. Hussain, S.; Muhammad, R. N.; Malik, M. U.; Khan, U. Farooq Status of Heavy Metal Residues in Fish Species of Pakistan *Rev. E. Contam. Toxicol*. **2014**, 230, 111-129.
- [88] SILVA, L. W.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C.; Geoquímica e índice de Geoacumulação de Mercúrio em Sedimentos de Superfície do Estuário de Santos - Cubatão em São Paulo. *Quím. Nova*, São Paulo. **2002** 25, 753-756.
- [89] Sakan, S.; Dordevic, D.; Devic, G.; Relic, D.; Andelkovic, I.; Duricic, J. A. Study of Trace Element Contamination in River Sediments in Serbia Using Microwave Assisted Aqua Regia Digestion and Multivariate Statistical Analysis. *J. Microchemical*. **2011**, 99, 492- 502.
- [90] Ferreira, W. M.; Distribuição de Metais Traço em Sedimentos Superficiais da Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Vaza Barris- SE. Dissertação de mestrado PPGQ, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2009**.

- [91] Matos, N.; Wladiana, O.; Joaquim A. Especiação de Cromo em Cimentos e Derivados de Cimento Brasileiros - Quim. Nova, **2009**, 32, 2094-2097.
- [92] Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R. Estudo de Metais Pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus AM. *Acta Amaz, Manaus*. **2007**, 37, 111-118,
- [93] Garcia, O. J.; Cañas, L.; Masqué, P.; Obrador, B.; Olid, C.; Pretus, J. Chronological Reconstruction of Metal Contamination in the Port of Maó Minorca, Spain. **2011**, 62, 1632-1640.
- [94] Souza V. L. B.; Lima, V.; Hazin, C. A.; Fonseca C. K. L.; Santos S. O. Biodisponibilidade de Metais Traço em Sedimentos, *J. Bras. Sco*. **2015**, 3, 1-13.
- [95] Lu, X. Q.; Werner, I.; Young, T. M. Geochemistry and Bioavailability of Metals in Sediments from Northern San Francisco Bay. *Environ International*. **2005**, 31, 593-602.
- [96] Qiu, J. b.; Li, G.; Sheng, Y.; Zhu, M. R. Quantification of Febuxostat Polymorphs Using Powder X-ray Diffraction Technique. *J. of Pharma. and Biomed. I Analysis*. **2015**, 107, 298-303.
- [97] Nemati, K.; Abu, B. Nk.; Sobhanzadeh, A. Mr. Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction Procedure at Different Sediment Depths of Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *E J Hazard Mater*. **2011**, 192, 402-410.
- [98] Zhao, S.; Feng, C.; Yang, Y.; Niu, J.; Shen, Z. Risk Assessment of Sedimentary Metals in the Yangtze Estuary: New Evidence of the Relationships Between Twotypical Index Methods. *J. Hazard. Mater*. **2012**, 241, 164-172.
- [99] Iqbal, J.; Tirmizi, S. A.; Shah, M. H.; Statistical Apportionment and Risk Assessment of Selected Metals in Sediments from Rawal Lake-Pakistan. *Environ. Monit*. **2013**, 185, 729-743.
- [100] Moreira, C. S.; Alleoni, L. R. F. G. R. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems, Piracicaba, Bras. *Sci. Agric*. **2010**, v.67, 301-307.

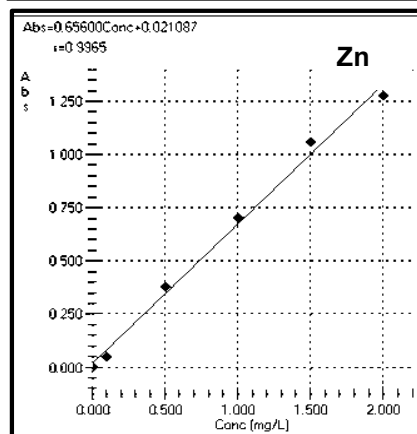
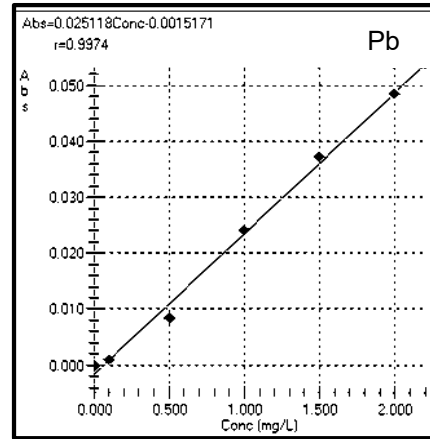
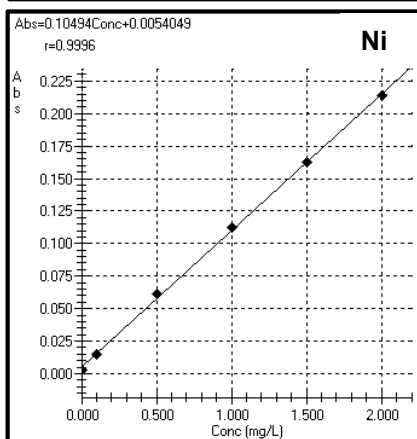
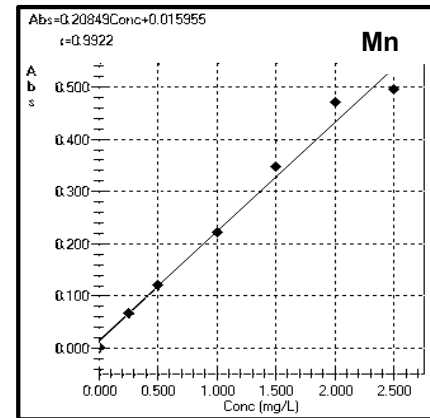
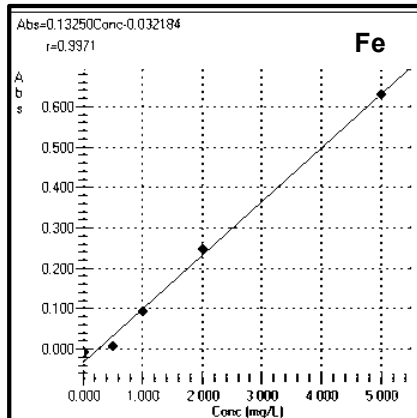
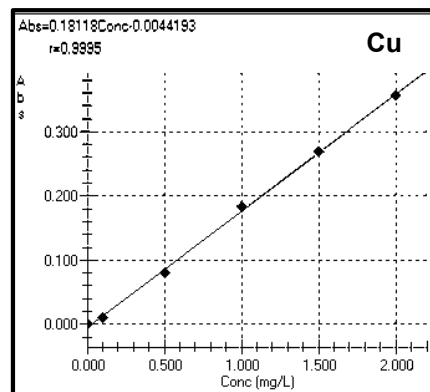
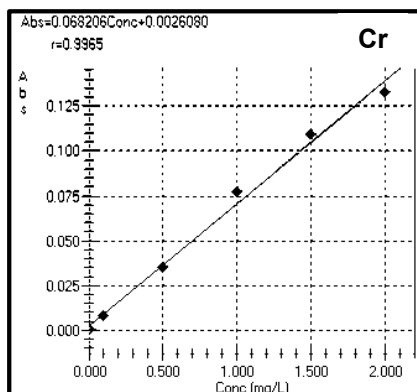
- [101] Losano, F. A.; Fontes C. A. L. A Bacia Costeira do Rio Japaratuba: Potencial Geoambiental e Morfodinâmica das Praias Oceânicas Adjacentes. *Revista Geonorte*. **2016**, 3, 1450-1459.
- [102] Hongy, N.; Wenjin, D.; Qunhe, W.; Xingeng, C. Potential Toxic Risk of Heavy Metals from Sediment of the Pearl River in South China. *J. Env. Scien.* **2009**, 21, 1053-1058.

7 APÊNDICES



Apêndice 7 A - Curva de calibração das análises dos teores parciais, dos metais traço: Cr, Cu, Pb, Ni e Zn



Apêndice 7 B- Curva de calibração das análises das concentrações totais, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe e Al.



Apêndice C: Roteiro para pesquisa de campo realizada na bacia hidrográfica do rio Japarutuba

	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE-UFMS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQ LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL-LQAA PROFª ORIENTADORA Drª ELISANGELA DE A. PASSOS DISCENTE AILTON SOARES DA SILVA ASSUNTO PESQUISA DE CAMPO		
	MATERIAIS COLETADOS SEDIMENTOS BACIA HIDROGRAFICA RIO JAPARATUBA SERGIPE		
	DATA 31... / 01... / 2015.. DIA Sábado..... HORÁRIO 06:30.... INÍCIO 18:00....TÉRMINO		

PONTOS	REFERENCIA	MUNICIPIO	RIO	INFORMAÇÃO
P1	JP06	PIRAMBU	JAPARATUBA	FOZ
P2		PIRAMBU	JAPARATUBA	POV. AGUILHADA E CAMARAO.
P3		JAPARATUBA	RIO DO PRATA	(LIMPO)
P4		JAPARATUBA	JAPARATUBA MIRIM	CONFLUÊNCIA MIRIM E JAPARATUBA
P5	PJ07	CARNÓPOLIS	JAPARATUBA	INFLUÊNCIA – PETROBRAS
P6		CARNÓPOLIS	SIRIRI	POV. AGUADA CONFLUÊNCIA SIRIRI E JAPARATUBA.
P7	PONTE	JAPARATUBA	JAPARATUBA MIRIM	ESGOTO DENTRO DA CIDADE
P8	JP02-PONTE	JAPARATUBA	JAPARATUBA	CANA DE AÇÚCAR-ASSENTAMENTO
P9	JP08	MURIBECA	MIRIM	BR101-SABE E AREIA
P10		MURIBECA	MIRIM	CIDADE MURIBECA (LIMPO)
P11		FEIRA NOVA	JAPARATUBA	NASCENTE JAPARATUBA
P12		CUMBE	JAPARATUBA	CANA DE IRRIGAÇÃO CRIAÇÃO DE GADO
P13		N. S. DORES	SIRIRI	OLÁRIA E PLANTIL DE CANA DE AÇÚCAR (LIMPO)
P14		CAPELA/DORES	RIO DA ALDÉIA	NASCENTE USINA CAMPO (LIMPO)
P15		SIRIRI	SIRIRI MORTO	ESGOTO DE N. S. DAS DORES.
P16		SIRIRI	SIRIRI NOVO	NASCENTE NA MATA DE CIPÓ (LIMPO)
P17		SIRIRI	SIRIRI	ANTES DA VALE
P18		ROSÁRIO do Catete	SIRIRI (PERNA)	INFLUÊNCIA DA VALE
P19		N.S. DO ROSÁRIO.	SIRIRI	PONTE SOBRE O RIO SIRIRI BR-101
P20		ROSÁRIO	SIRIRI	PONTILHÃO DA PETROBRAS-INFLUÊNCIA CID. ROSÁRIO